

## Keramiken und Keramikkombinationen zur Feinstpartikelabscheidung mit Hilfe thermisch induzierter Potentialfelder und Elektronenemissionen

David Wenzel





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)  
Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2)

# **Keramiken und Keramikkombinationen zur Feinstpartikelabscheidung mit Hilfe thermisch induzierter Potentialfelder und Elektronen- emissionen**

David Wenzel

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 152

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-820-4

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
D-52425 Jülich  
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103  
E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Grafik Titelseite: Dr. Domenico Pavone

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2012

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 152

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2012)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-820-4

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)  
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

**„Keramiken und Keramikkombinationen zur  
Feinstpartikelabscheidung mit Hilfe thermisch induzierter  
Potentialfelder und Elektronenemissionen“**

## Kurzfassung

Die Abscheidung von Feinstpartikeln aus heißem Rauchgas ist ein wichtiger Zwischenschritt für die Vergasung von Kohle und Biomasse und für die Konstruktion fortgeschrittener Kohlekraftwerke mit DKSF-, IGCC- oder Oxycoaltechnologie. Ein Druckverlust oder eine Absenkung der Temperatur des Rauchgases, wie sie bei herkömmlichen Keramikfilterkerzen notwendig ist, geht dabei mit einer Absenkung des thermodynamischen Wirkungsgrades einher und sollte daher so weit wie möglich vermieden werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden, aufbauend auf Erfahrungen aus dem AiF-Projekt 275 Z, die elektrochemischen Eigenschaften verschiedener Keramiken und Keramikkombinationen untersucht. Hierzu wurden Aluminiumoxid, Ceroxid, Chromoxid, Magnesiumoxid und Zirkoniumoxid ausgewählt. Zusätzliche Messungen wurden an der Chromaluminiumoxid-Zirkoniumoxid-Mischkeramik SEPR, an Titandioxid und an Siliziumcarbid vorgenommen. Es wurden die Leitfähigkeit und die den Strom führenden Ladungsträger im Temperaturbereich von 800 °C bis 1500 °C durch impedanzspektroskopische Messungen bestimmt. Auch die in diesem Temperaturbereich entstehenden thermoelektrischen Potentialdifferenzen wurden gemessen. Die Austrittsarbeiten der Keramiken wurden ermittelt, indem kontaktlos die Leitfähigkeit der Luft über den Keramiken bestimmt wurde. Diese wurde durch thermisch aus den Keramiken austretende Elektronen beeinflusst.

Schließlich wurden in Zusammenarbeit mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Keramikproben im Temperaturbereich von 900 °C bis 1300 °C mit einem titandioxidhaltigen Aerosol beschickt und die Aufladung der Partikel sowie ihre Abscheidung in elektrischen Feldern vermessen. Die thermische Emission von Elektronen aus den Keramiken wurde dabei zusätzlich durch variable elektrische Felder beeinflusst. Siliziumcarbid und die Kombination von Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid zeigten hierbei die besten Ergebnisse.

Vor dem Hintergrund problematischer Chrom(VI)emissionen kann somit möglicherweise auf die Verwendung von Chromkeramiken in dem gemeinsam mit dem KIT und dem Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) entwickelten Konzept des thermoionischen Elektrofilters verzichtet werden.



**„Ceramics and ceramic combinations for  
fine particle removal supported by thermally induced  
potential fields and electron emissions“**

## **Abstract**

Fine particle removal is an important step in coal or biomass gasification and in advanced coal fired power plants using PPCC-, IGCC- or oxycoal technology. Decreasing pressure or temperature of the flue gas, as is necessary for conventional ceramic candle filters, decreases the thermodynamic efficiency and should therefore be avoided.

In this dissertation, which traces back to the AiF-project 275 Z, the electrochemical properties of several ceramic materials and ceramic material combinations were investigated. Based on those prior works aluminum oxide, cerium oxide, chromium oxide, magnesium oxide, and zirconium oxide were chosen for further investigation. Additional measurements were performed on titanium dioxide, silicon carbide and the chromium aluminum oxide/zirconium oxide ceramic SEPR. Conductivity and charge carriers were determined for temperatures between 800 °C and 1500 °C by impedance spectroscopy measurements. The strength of the electrostatic potentials between the ceramic materials were also measured in this temperature range. The electron work functions of the ceramics were determined by measuring the conductivity between two electrodes, which was influenced by the number of thermally emitted electrons.

Ceramic samples were used in an experiment conducted together with the Karlsruhe Institute of Technology (KIT). In this experiment titanium dioxide particles in a hot aerosol were thermally charged, using those ceramic samples, and finally removed using electrical fields. The electrical charge of the particles and the efficiency of their removal were probed in this experiment for temperatures between 900 °C and 1300 °C. The thermal emission of electrons from the ceramic samples was also influenced by additional electric fields. Using either silicon carbide or a ceramic combination of aluminum oxide and zirconium oxide showed the best results.

Ceramics including chromium oxide might therefore not be necessary for future applications of the thermionic electrical filter, which was developed together with the KIT and the Institute of Energy and Environmental Technology e.V. (IUTA), so that problematic chromium(VI) emissions would be avoidable.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>VII</b>
------------------------------	------------

<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>IX</b>
----------------------------	-----------

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation dieser Arbeit . . . . .	1
1.2 Politischer Hintergrund . . . . .	1
1.2.1 Klimawandel . . . . .	1
1.2.2 Energiebedarf weltweit . . . . .	2
1.2.3 Situation in Deutschland . . . . .	3
1.3 Technologische Ansätze . . . . .	4
1.3.1 Druckkohlestaubfeuerung . . . . .	4
1.3.2 Oxyfuel und Oxycoal-AC . . . . .	6
1.3.3 IGCC . . . . .	7
1.3.4 Biomassevergasung . . . . .	9
1.4 Heißgasreinigung . . . . .	11
1.4.1 Herkömmliche Verfahren . . . . .	11
1.4.2 Untersuchung neuartiger Verfahren in der Versuchsanlage Dorsten . . . . .	11
1.5 Zielsetzung der vorliegenden Arbeit . . . . .	13
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>15</b>
2.1 Impedanzspektroskopie . . . . .	15
2.2 Bandstruktur . . . . .	17
2.3 Austrittsarbeit . . . . .	22
2.4 Aufladung und Abscheidung der Partikel . . . . .	26
<b>3 Herstellung der Proben</b>	<b>29</b>
3.1 Probenformen . . . . .	29
3.2 Materialauswahl . . . . .	29

3.3	Untersuchte Keramiken . . . . .	30
3.3.1	Aluminiumoxid . . . . .	30
3.3.2	Ceroxid . . . . .	31
3.3.3	Chromoxid . . . . .	31
3.3.4	Magnesiumoxid . . . . .	31
3.3.5	Zirkoniumoxid . . . . .	32
3.3.6	Titandioxid . . . . .	32
3.3.7	Siliziumcarbid . . . . .	33
3.3.8	Mischkeramik SEPR . . . . .	33
3.4	Keramikpillen für elektrochemische Untersuchungen . . . . .	34
3.5	Keramikrohre für Abscheideuntersuchungen . . . . .	37
3.5.1	Keramikrohre für Abscheidungsuntersuchungen mit Materialkombinationen . . . . .	37
3.5.2	Keramikrohre für Abscheideuntersuchungen mit Emissionsspannungen . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Experimentelle Untersuchungsmethoden</b>	<b>41</b>
4.1	Elektrochemische Versuchseinrichtungen . . . . .	41
4.1.1	Durchführung der impedanzspektroskopischen Messungen . . . . .	41
4.1.2	Durchführung der Potentialdifferenzmessungen . . . . .	46
4.1.3	Durchführung der Bandlückenmessungen . . . . .	47
4.2	Versuchseinrichtungen zur Messung der Austrittsarbeiten . . . . .	47
4.2.1	Parallele Messung der Austrittsarbeit . . . . .	47
4.2.2	Passive Messung der Austrittsarbeit . . . . .	49
4.2.3	Spannungsunterstützte Messung der Austrittsarbeit . . . . .	49
4.3	Versuchseinrichtungen für Abscheidemessungen . . . . .	51
4.3.1	Zusammenarbeit mit Projektpartnern . . . . .	51
4.3.2	Grundaufbau für Abscheidemessungen . . . . .	51
4.3.3	Grundelemente der Versuchsaufbauten für Abscheidemessungen . . . . .	52
4.3.3.1	Partikelgenerierung . . . . .	52
4.3.3.2	Partikelklassierung . . . . .	56
4.3.3.3	Partikelabscheidung im Abscheideofen . . . . .	57
4.3.3.4	Partikelzählung . . . . .	59
4.3.3.5	Ladungsbestimmung . . . . .	64
4.3.4	Gesamtaufbauten für Keramikkombinationen und Einzelkeramiken . . . . .	64

---

4.3.5	Messung und Auswertung . . . . .	65
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>69</b>
5.1	Elektrochemische Charakterisierung . . . . .	69
5.1.1	Impedanzspektroskopie . . . . .	69
5.1.1.1	Leitfähigkeiten . . . . .	69
5.1.1.2	Keramikkombinationen . . . . .	75
5.1.1.3	Ladungsträger . . . . .	80
5.2	Potentialdifferenzen . . . . .	86
5.3	Gemessene Bandstrukturen . . . . .	89
5.3.1	Bandlücken . . . . .	89
5.4	Austrittsarbeiten . . . . .	90
5.4.1	Parallele Messung . . . . .	90
5.4.2	Passive Messung . . . . .	92
5.4.3	Spannungsunterstützte Messung . . . . .	94
5.4.4	Vergleich und Mittelung . . . . .	96
5.4.5	Ferminiveau . . . . .	105
5.4.6	Valenzband . . . . .	107
5.4.7	Rekonstruierte Bandstrukturen . . . . .	109
5.5	Abscheideversuche . . . . .	113
5.5.1	Keramikkombinationen . . . . .	113
5.5.1.1	Abscheideleistung . . . . .	113
5.5.1.2	Partikelaufladung . . . . .	120
5.5.2	Einzelkeramiken . . . . .	122
5.5.2.1	Abscheideleistung mit Einzelkeramiken . . . . .	122
5.5.2.2	Partikelaufladung bei Verwendung von Einzelkeramiken . . . . .	124
5.5.2.3	Emissionsfelder ohne Abscheidespannung . . . . .	127
5.5.2.4	Emissionsfelder mit Abscheidespannungen . . . . .	129
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Diskussion</b>	<b>139</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>145</b>
<b>A</b>	<b>Impedanzspektren</b>	<b>XI</b>



## Abbildungsverzeichnis

1.1	Konzept der Druckkohlestaubfeuerung . . . . .	5
1.2	Oxycoal-AC-Konzept . . . . .	6
1.3	IGCC ohne CO <sub>2</sub> -Abscheidung . . . . .	7
1.4	Wirkungsgrade von Kohlekraftwerken . . . . .	8
1.5	IGCC mit CO <sub>2</sub> -Abscheidung . . . . .	9
1.6	Schema eines Vergasungsprozesses . . . . .	10
1.7	Ascheabscheider in Dorsten . . . . .	12
1.8	Effizienz der Heißgasreinigung in Dorsten . . . . .	13
2.1	Erläuterung der Impedanzspektroskopie . . . . .	16
2.2	Bandstruktur eines Halbleiters . . . . .	19
2.3	Definitionen zur Austrittsarbeit . . . . .	24
3.1	REM-Aufnahme von SEPR-Schnitt . . . . .	34
3.2	Ceroxid, Zirkoniumoxid und Titandioxid . . . . .	35
3.3	SEPR-Keramikmaterial . . . . .	35
3.4	Alle verwendeten Keramikpillen . . . . .	36
3.5	Rohre für Keramikkombinationen . . . . .	37
3.6	Rohr für Emissionsspannung . . . . .	39
4.1	Aufbauten zur Impedanzspektroskopie . . . . .	45
4.2	Kontaktierung der Keramikkombinationen . . . . .	46
4.3	Messplätze für passive Messung der Austrittsarbeit . . . . .	48
4.4	Messplatz für spannungsunterstützte Messung der Austrittsarbeit . . . . .	50
4.5	Kurvenanpassung mit gnuplot . . . . .	50
4.6	Gesamtübersicht des Partikelabscheideaufbaus . . . . .	53
4.7	TEM-Aufnahme von Titandioxidpartikeln . . . . .	55
4.8	Funktionsweise eines DMA . . . . .	56
4.9	Partikelabscheideaufbau für Keramikkombinationen . . . . .	58
4.10	Partikelabscheideaufbau für Einzelkeramiken . . . . .	60

4.11 Maße des Partikelabscheideofen mit Keramikkombinationen . . . . .	61
4.12 Maße des Partikelabscheideofen mit Einzelkeramik . . . . .	62
4.13 Funktionsweise eines CPC . . . . .	63
4.14 Rohre nach einer Messung . . . . .	66
4.15 Vergleich der Rohre vor und nach Ausheizung . . . . .	66
5.1 Gleichstromwiderstände der Einzelkeramiken . . . . .	71
5.2 Gleichstromwiderstände der Keramikkombinationen . . . . .	76
5.3 Übergangswiderstände zwischen den Keramiken . . . . .	77
5.4 Kapazitives Impedanzspektrum . . . . .	82
5.5 Impedanzspektrum bei schlechter Elektronenleitfähigkeit . . . . .	83
5.6 Impedanzspektrum bei hohe Elektronenleitfähigkeit . . . . .	84
5.7 Impedanzspektrum bei Diffusionsleitung . . . . .	85
5.8 Potentialdifferenzen der Keramikkombinationen . . . . .	87
5.9 Bandlücken der Einzelkeramiken in eV . . . . .	89
5.10 Austrittsarbeiten nach Parallelmessung . . . . .	92
5.11 Austrittsarbeiten nach Passivmessung . . . . .	93
5.12 Austrittsarbeiten nach spannungsunterstützter Messung . . . . .	95
5.13 Austrittsarbeiten und Mittelung für Aluminiumoxid . . . . .	97
5.14 Austrittsarbeiten und Mittelung für Ceroxid . . . . .	98
5.15 Austrittsarbeiten und Mittelung für Chromoxid . . . . .	99
5.16 Austrittsarbeiten und Mittelung für Magnesiumoxid . . . . .	100
5.17 Austrittsarbeiten und Mittelung für Zirkoniumoxid . . . . .	101
5.18 Austrittsarbeiten und Mittelung für Zirkonium- und Titandioxid . . . . .	103
5.19 gemittelte Austrittsarbeiten . . . . .	104
5.20 Fermi-niveaus . . . . .	107
5.21 Valenzbandoberkante . . . . .	108
5.22 Rekonstruierte Bandstrukturen für Aluminiumoxid . . . . .	109
5.23 Rekonstruierte Bandstrukturen für Ceroxid . . . . .	110
5.24 Rekonstruierte Bandstrukturen für Chromoxid . . . . .	111
5.25 Rekonstruierte Bandstrukturen für Magnesiumoxid . . . . .	112
5.26 Rekonstruierte Bandstrukturen für Zirkoniumoxid . . . . .	112
5.27 Rekonstruierte Bandstrukturen für Titandioxid . . . . .	113
5.28 Abscheidegrad aller vermessenen Keramikkombinationen . . . . .	115
5.29 Abscheidegrad der Keramikkombinationen ohne Abscheidespannung . . . . .	117
5.30 Abscheidegrad der Keramikkombinationen bei +100 V . . . . .	119
5.31 Mittlere Partikelladung bei Keramikkombinationen . . . . .	121

5.32	Gesamtabscheidegrad bei Einzelkeramiken ohne Emissionsfeld . . .	123
5.33	Mittlere Partikelladung bei Einzelkeramiken . . . . .	124
5.34	Einfluss des Emissionsfelds auf die Partikelladung . . . . .	126
5.35	Hintergrundabscheidegrad bei Einzelkeramiken . . . . .	128
5.36	Abscheidegrade für Einzelkeramiken bei 900 °C und +10 V . . . . .	130
5.37	Abscheidegrade für Einzelkeramiken bei 900 °C und -10 V . . . . .	131
5.38	Abscheidegrade für Einzelkeramiken bei 1100 °C und +10 V . . . . .	132
5.39	Abscheidegrade für Einzelkeramiken bei 1100 °C und -10 V . . . . .	133
5.40	Abscheidegrade für Einzelkeramiken bei 900 °C und +100 V . . . . .	134
5.41	Abscheidegrade für Einzelkeramiken bei 900 °C und -100 V . . . . .	135
5.42	Abscheidegrade für Einzelkeramiken bei 1100 °C und +100 V . . . . .	136
5.43	Abscheidegrade für Einzelkeramiken bei 1100 °C und -100 V . . . . .	137
A.1	Impedanzspektrum von Aluminiumoxid . . . . .	XII
A.2	Impedanzspektrum von Ceroxid . . . . .	XIII
A.3	Impedanzspektrum von Chromoxid . . . . .	XIV
A.4	Impedanzspektrum von Magnesiumoxid . . . . .	XV
A.5	Impedanzspektrum von SEPR . . . . .	XVI
A.6	Impedanzspektrum von Ceroxid/Aluminiumoxid . . . . .	XVII
A.7	Impedanzspektrum von Ceroxid/Chromoxid . . . . .	XVIII
A.8	Impedanzspektrum von Magnesiumoxid/Ceroxid . . . . .	XIX
A.9	Impedanzspektrum von Magnesiumoxid/Chromoxid . . . . .	XX
A.10	Impedanzspektrum von Magnesiumoxid/Zirkoniumoxid . . . . .	XXI
A.11	Impedanzspektrum von Zirkoniumoxid/Aluminiumoxid . . . . .	XXII
A.12	Impedanzspektrum von Zirkoniumoxid/Ceroxid . . . . .	XXIII
A.13	Impedanzspektrum von Zirkoniumoxid/Chromoxid . . . . .	XXIV
A.14	Impedanzspektrum von Chromoxid/SEPR . . . . .	XXV





## Tabellenverzeichnis

5.1	Gleichstromwiderstände der Einzelkeramiken . . . . .	71
5.2	Spezifischer Widerstand der Einzelkeramiken (1) . . . . .	73
5.3	Spezifischer Widerstand der Einzelkeramiken (2) . . . . .	73
5.4	Leitfähigkeiten der Einzelkeramiken (1) . . . . .	74
5.5	Leitfähigkeiten der Einzelkeramiken (2) . . . . .	74
5.6	Widerstände der Keramikkombinationen (1) . . . . .	79
5.7	Widerstände der Keramikkombinationen (2) . . . . .	79
5.8	Widerstände der Keramikkombinationen (3) . . . . .	79
5.9	Charakterisierung der Leitung . . . . .	80
5.10	Potentialdifferenzen der Keramikkombinationen (1) . . . . .	88
5.11	Potentialdifferenzen der Keramikkombinationen (2) . . . . .	88
5.12	Potentialdifferenzen der Keramikkombinationen (3) . . . . .	88
5.13	Bandlücken der Einzelkeramiken in eV . . . . .	90
5.14	Austrittsarbeiten nach Parallelmessung . . . . .	91
5.15	Austrittsarbeiten nach Passivmessung . . . . .	94
5.16	Austrittsarbeiten nach spannungsunterstützter Messung . . . . .	95
5.17	Gemittelte Austrittsarbeiten (1) . . . . .	102
5.18	Gemittelte Austrittsarbeiten (2) . . . . .	102
5.19	Ferminiveau in eV . . . . .	106
5.20	Valenzbandoberkante in eV . . . . .	108



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation dieser Arbeit

Eine stabile und günstige Versorgung mit Energie ist zentral für eine hohe Wettbewerbsfähigkeit der Wirtschaft und die Lebensqualität der Bevölkerung. Durch schwer miteinander zu vereinbarende Zielvorstellungen und sich ändernde Rahmenbedingungen sehen sich die Energieversorger wachsenden Anforderungen für die Zukunft ausgesetzt. Technologische Fortschritte in der Heißgasreinigung können dazu beitragen, diese Herausforderungen zu bewältigen, indem der Wirkungsgrad von Kraftwerk- und Vergasungsprozessen erhöht und damit wirtschaftliche und ökologische Kosten der Energieerzeugung gesenkt werden.

## 1.2 Politischer Hintergrund

### 1.2.1 Klimawandel

Den Erkenntnissen der Klimaforschung [1] zufolge trägt die Menschheit durch die Emission von Treibhausgasen zur Erhöhung der Durchschnittstemperatur auf der Erde bei. Ein Ansteigen der Durchschnittstemperatur um mehr als zwei Grad Celsius über das langjährige Mittel wird als sehr schädlich angesehen [2]. Für diesen Fall wird erwartet, dass extreme Wetterphänomene wie Sturmfluten und Dürren erheblich zunehmen. Der durch die thermische Ausdehnung des Meerwassers und das Abschmelzen ewigen Eises steigende Meeresspiegel wird küstennahe Siedlungsgebiete bedrohen. Der erklärte politische Wille der meisten Regierungen der Welt, so auch der deutschen Bundesregierung, ist daher, ein weiteres Ansteigen der Treibhausgasemissionen zu vermeiden und langfristig die Treibhausgasemissionen immer weiter abzusenken. Für die Umwandlung von Energie aus der Verfeuerung fossiler Brennstoffe ergibt sich damit die Herausforderung, entweder den Wirkungsgrad zu erhöhen und damit mehr nutzbare Energie aus einer geringeren

Menge fossiler Brennstoffe zu holen oder die erzeugten Treibhausgase abzusondern und einzulagern (Sequestrierung, oder CSS, engl. carbon capture and storage). Eine andere Möglichkeit ist die Verfeuerung von Biomasse, unter Umständen mit vorhergehender Vergasung, oder die Vergasung von Biomasse und ihre Nutzung als Ersatz für fossiles Erdgas, zur Verbrennung in Autos oder Heizungen. In allen genannten Fällen spielt die Heißgasreinigung eine zentrale Rolle, worauf im Abschnitt 1.3 näher eingegangen werden soll.

### 1.2.2 Energiebedarf weltweit

Die Internationale Energieagentur geht davon aus, dass der Energieverbrauch weltweit von 2008 bis 2035 um 36 % ansteigen wird [3]. Es ist davon auszugehen, dass ein großer Teil der zusätzlich benötigten Energie aus der Verstromung fossiler Brennstoffe stammen wird, denn durch sie werden bereits heute 80 % des weltweit verbrauchten Stromes erzeugt [4]. Fast die Hälfte davon (37 % der Gesamtstromerzeugung) entfällt auf Kohle [5]. Strom aus Kohle ist günstiger zu produzieren als Strom aus Erdgas, Erdöl oder erneuerbaren Energien, im Gegensatz zu letzteren ist er außerdem uneingeschränkt grundlastfähig. Ein weiterer Grund für die Annahme, dass die Bedeutung von Kohle für die weltweite Energieversorgung in den nächsten Jahrzehnten nicht abnehmen wird ist die Tatsache, dass Kohle 80 % der weltweiten fossilen Energieressourcen ausmacht [5].

Vor dem Hintergrund des Klimawandels ist diese Entwicklung nicht unproblematisch. Kohle ist für 40% der anthropogenen Kohlendioxidemissionen verantwortlich [6]. Kohle steht damit im Zentrum der widerstreitenden Forderungen nach mehr günstiger und zuverlässiger Energie bei gleichzeitiger Reduktion der Kohlendioxidemissionen. Ein möglicher Lösungsweg ist die Erhöhung des Wirkungsgrades der Kohlekraftwerke. Der durchschnittliche Wirkungsgrad von Kohlekraftwerken beträgt weltweit zurzeit 32,6 % [7]. Durch eine Steigerung des Wirkungsgrades auf 46 % (IGCC-Kraftwerk nach RWK NRW Konzept [8], siehe Unterabschnitt 1.3.3) für alle Kohlekraftwerke ließen sich die CO<sub>2</sub>-Emissionen aus diesen um über 30 % reduzieren. Gelingt es, den Wirkungsgrad auf 55 % zu steigern (DKSF-Konzept [9], siehe Unterabschnitt 1.3.1) ließen sich die CO<sub>2</sub>-Emissionen aus Kohlekraftwerken sogar um über 40 % senken. Mit der Sequestrierung des Kohlendioxids ließen sich die Emissionen sogar fast vollständig vermeiden. Dabei wären aber bei den momentan bereitstehenden Technologien erhebliche Wirkungsgradverluste hinzunehmen. So würde selbst der Wirkungsgrad eines von der Auslegung her für

die Sequestrierung besonders gut geeigneten IGCC-Kraftwerkes beispielsweise von 40 % auf 33 % zurückgehen [10].

### 1.2.3 Situation in Deutschland

Auch in Deutschland hat Kohle eine herausgehobene Stellung unter den Energieträgern. Im Jahr 2010 entfielen 22,8 % der genutzten Primärenergie (das beinhaltet unter anderem Elektrizität, Verkehr und Heizung) auf Kohle (12,1 % Steinkohle, 10,7 % Braunkohle). Nach Erdöl (33,6 %) und noch vor Erdgas (21,8 %), Kernenergie (10,9 %) und erneuerbaren Energien (9,4 %) war Kohle damit die zweitwichtigste Energiequelle in Deutschland [11].

Noch herausgehobener ist die Bedeutung der Kohle in der Stromerzeugung. Hier war sie 2010 für 42,2 % des erzeugten Stromes verantwortlich (23,4 % Braunkohle, 18,8 % Steinkohle). Damit lag Kohle deutlich vor der Kernenergie (22,5 %), den erneuerbaren Energien (16,4 %, davon unter anderem 5,8 % Windkraft, 4,6 % Biomasse, 3,3 % Wasserkraft und 1,9 % Photovoltaik) und Erdgas (13,4 %) [12].

Die Stromversorger sehen sich in Deutschland mit noch schwierigeren Herausforderungen konfrontiert als im weltweiten Vergleich. Deutschland will ein Vorreiter im Klimaschutz sein. Die Enquete-Kommission „Nachhaltige Energieversorgung unter den Bedingungen der Globalisierung und der Liberalisierung“ des Deutschen Bundestages fordert in ihrem Endbericht eine Reduzierung der Treibhausgasemissionen von 40 % bis zum Jahre 2020 im Vergleich zu 1990 [13]. Zugleich hat der Deutsche Bundestag 2011 nach dem Reaktorunglück von Fukushima die nur kurz zuvor beschlossene Laufzeitverlängerung für die deutschen Kernkraftwerke zurückgenommen und den Ausstieg aus der Kernenergie bis zum Jahr 2022 beschlossen. Der von den deutschen Kernkraftwerken erzeugte Strom wird daher zukünftig aus anderen Quellen stammen müssen. Ob die erneuerbaren Energien diese Rolle in vollem Umfang und in der Kürze der Zeit übernehmen können ist umstritten. Zwischen 2000 und 2010 stieg der Anteil der erneuerbaren Energien an der Stromerzeugung von 6,6 % auf 16,4 % [14, 12], was einem Aufwuchs von ungefähr 1 % pro Jahr entspricht. Bei dieser Steigerungsrate werden die erneuerbaren Energien bis 2022 weniger als die Hälfte der wegfallenden Kernkraftwerkskapazitäten ersetzen können. Zudem gibt es Zweifel an der Grundlastfähigkeit eines Stromnetzes, welches in immer größerem Maße auf erneuerbare Energien angewiesen ist. Schon bei den auf dem ursprünglichem Atomausstieg bis 2021 basierenden Überlegungen der bereits erwähnten Enquete-Kommission ging diese daher von einem Anstieg des Beitrags

der Kohle an der Stromerzeugung von bis zu 220 Milliarden kWh im Jahr 2020 aus (im Vergleich zu 131,5 Milliarden kWh im Jahre 2000) [13].

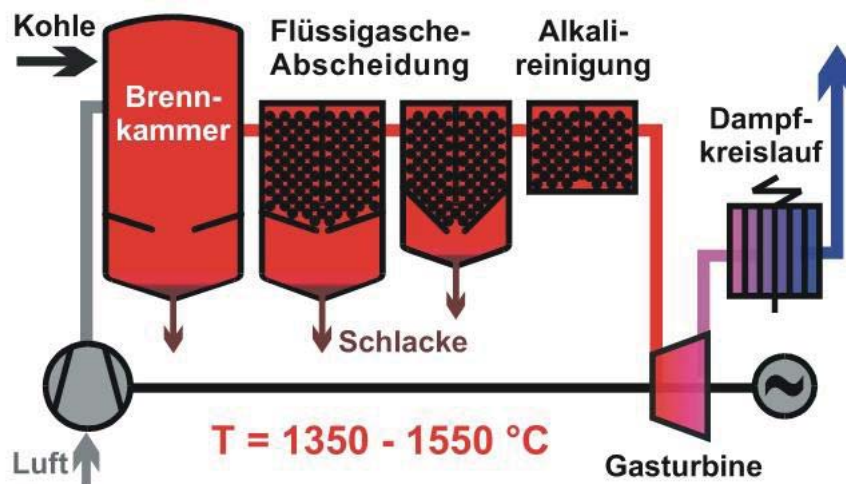
In Deutschland liegt der durchschnittliche Wirkungsgrad der Kohlekraftwerke mit 38 % [15] zwar deutlich höher als im weltweiten Durchschnitt, aber dennoch deutlich unter den angestrebten Wirkungsgraden fortschrittlicher Konzepte. Bei einer Anhebung des Wirkungsgrades auf 46 % ließen sich die CO<sub>2</sub>-Emissionen der deutschen Kohlekraftwerke um 18 % senken. Gelingt eine Anhebung des Wirkungsgrades auf 55 % könnten die Kohlendioxidemissionen sogar um 31 % gesenkt werden.

Auch vor dem Hintergrund der Versorgungssicherheit wird die Kohle in Deutschland langfristig einen wichtigen Beitrag zur Energieversorgung leisten. Deutschland verfügt über 122 Milliarden Tonnen Kohle, wovon 66 Milliarden Tonnen abbaubar sind, davon 23 Milliarden Tonnen Steinkohle und 46 Milliarden Tonnen Braunkohle [16]. Aus wirtschaftlichen Gründen wurde die Einstellung der Steinkohleförderung in Deutschland beschlossen, doch die Verstromung von Steinkohle wird mit Importkohle fortgesetzt, die aus zahlreichen Ländern geliefert werden kann (Kanada, Australien, Südafrika, Polen,...), so dass die Gefahr einseitiger Abhängigkeiten, wie häufig im Falle von Erdgas diskutiert, gering erscheint. Die in Deutschland verstromte Braunkohle wird hingegen nicht importiert, sondern in Deutschland im Tagebau abgebaut. Bei der gegenwärtigen Förderrate von ungefähr 160 Millionen Tonnen pro Jahr werden die Vorräte noch für über 280 Jahre ausreichen.

## 1.3 Technologische Ansätze

### 1.3.1 Druckkohlestaubfeuerung

Die Druckkohlestaubfeuerung [17] ist ein Konzept zur Erhöhung des Wirkungsgrades in der Kohleverstromung. Es handelt sich hierbei um einen kombinierten Gas- und Dampfprozess (kurz: GuD-Prozess). Im Unterschied zu einem herkömmlichen Kohlekraftwerk soll hierbei das Rauchgas zunächst eine Gasturbine antreiben und erst danach mit seiner Restwärme einen Dampfprozess betreiben (siehe Abbildung 1.1). Die Kohle wird dazu unter hohem Druck (bis zu 20 bar) und bei Temperaturen bis zu 1550 °C verfeuert. Dadurch würde eine thermodynamische Effizienz von 55 % erreicht [9].



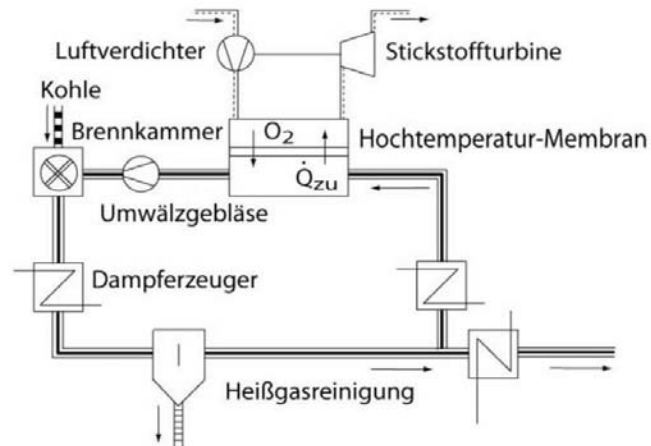
**Abbildung 1.1:** Konzept der Druckkohlestaubfeuerung. Nach Heißgasreinigung wird eine Gasturbine mit dem Rauchgas beschickt und mit der Restwärme ein Dampfturbinenkreislauf betrieben (aus [19]).

GuD-Prozesse sind für Gaskraftwerke bereits etablierter Stand der Technik. Erdgas besteht hauptsächlich aus Methan und Ethan und verbrennt sauber zu Kohlendioxid und Wasserdampf. Bei der Nutzung von Kohle als Brennstoff ergibt sich nun das Problem, dass die bei der Kohlefeuerung entstehenden Asche- und Schlackepartikel die Turbinenschaufeln der Gasturbine durch Erosion und Korrosion schädigen. Die Gasturbinenhersteller spezifizieren als Parameter für das Rauchgas eine Partikelkonzentration von weniger als  $3 \text{ mg/Nm}^3$  bei Partikelgrößen von weniger als  $3 \mu\text{m}$  und einer Alkalikonzentration von weniger als  $10 \mu\text{g/Nm}^3$  [18]. Solche Werte konnten in der Versuchsanlage Dorsten erreicht werden, wie in Unterabschnitt 1.4.2 dargestellt wird.

Der besonders hohe Wirkungsgrad des DKSF-Konzepts macht dieses besonders attraktiv, falls man sich aus politischen Gründen gegen eine Sequestrierung von Kohlendioxid, gegen die es in möglichen Einlagerungsgebieten erheblichen Wi-



### Kohleverbrennung mit CO<sub>2</sub>-Rezirkulation und Luftzerlegung (Oxycoal AC)

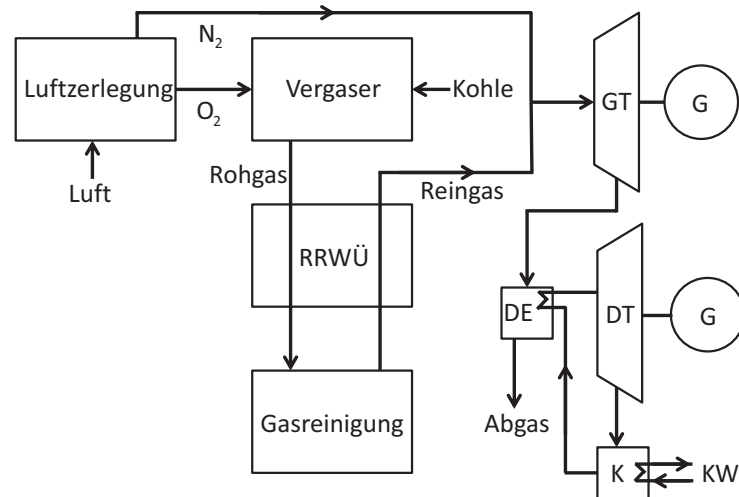


**Abbildung 1.2:** Oxycoal-AC-Konzept. Aus der Frischluft wird durch eine Membran nur der darin enthaltene Sauerstoff in die Brennkammer geleitet. Ein Teil des Rauchgases wird zurück in die Brennkammer geführt (aus [20]).

derstand der Anwohner gibt, entscheiden sollte. Doch auch mit einer chemischen Abtrennung des Kohlendioxids nach der Verbrennung könnte das DKSF-Konzept wegen seines besonders hohen Wirkungsgrades konkurrenzfähig sein. Ein Vergleich der Wirkungsgrade verschiedener fortgeschrittener Kraftwerkskonzepte im Vergleich mit bereits etablierten Konzepten und dem maximal erreichbaren Carnot-Wirkungsgrad  $\eta_{Carnot} = 1 - T_{tief}/T_{hoch}$  findet sich in Abbildung 1.4.

#### 1.3.2 Oxyfuel und Oxycoal-AC

Bei Oxyfuel-Konzepten handelt es sich um einen weiteren Ansatz für die Kohlekraftwerke der Zukunft. Hierbei wird der Stickstoff vor der Verbrennung abgetrennt und reiner Sauerstoff in die Brennkammer gegeben. Die Trennung von Sauerstoff und Stickstoff kann dabei je nach Konzept kryogen oder durch die Verwendung von Membranen erfolgen. An der RWTH Aachen wurde das Oxycoal-AC Konzept entwickelt [21]. Durch eine Membran wird reiner Sauerstoff in die Brenn-

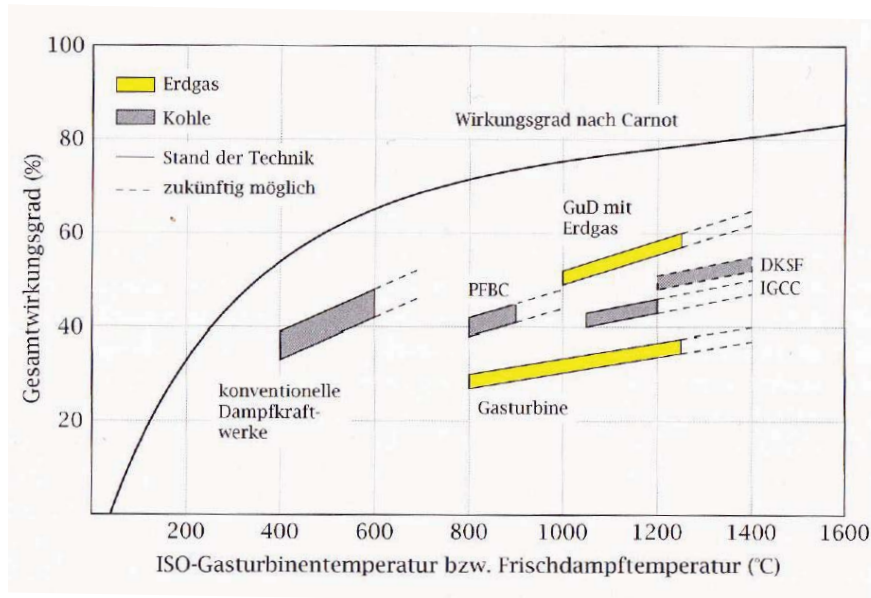


**Abbildung 1.3:** IGCC ohne CO<sub>2</sub>-Abscheidung. Bedeutung der Abkürzungen: **GT:** Gasturbine, **DT:** Dampfturbine, **DE:** Dampferzeuger, **K:** Kondensator, **KW:** Kühlwasser, **G:** Generator, **RRWÜ:** Rauchgas-Reingas-Wärmeübertrager

ammer geleitet. Ein Teil des Rauchgases wird in die Brennkammer zurückgeleitet und muss zum Schutz der Membran zuvor einer Heißgasreinigung unterzogen werden (siehe Abbildung 1.2). Auch bei diesem Konzept ist daher eine Heißgasreinigung bei möglichst hohen Temperaturen erwünscht, um einen möglichst hohen Wirkungsgrad zu erreichen. Nach Auskondensierung des Wasserdampfes besteht das Abgas fast vollständig aus Kohlendioxid und kann geologisch endgelagert werden. Es kann dabei auch noch als Treibgas zur besseren Ausschöpfung von Ölfeldern verwendet werden [22].

### 1.3.3 IGCC

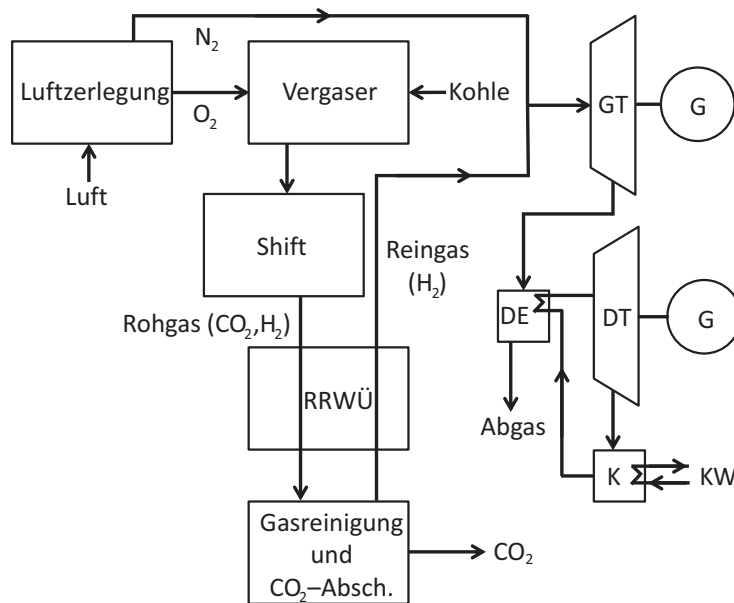
Kraftwerke mit integrierter Kohlevergasung (engl. Integrated Coal Gasification Combined Cycle, kurz IGCC) [8] eignen sich wie Oxyfuel-Kraftwerke besonders gut zur Sequestrierung von Kohlendioxid. Auch hier beginnt der Verstromungsprozess mit der Abtrennung von Sauerstoff aus der Luft. Anschließend wird der Brenn-



**Abbildung 1.4:** Wirkungsgrade von Kohlekraftwerken (aus [23]).  
Abkürzungen: **GuD**: Kombiniertes Gas- und Dampfturbinenprozess, **PFBC**: Druckwirbelschichtkohlefeuerungs-GuD-Prozess, **IGCC**: Integrierter Kohlevergasungs-GuD-Prozess, **DKSF**: Druckkohlestaubfeuerungs-GuD-Prozess.

stoff bei unterstöchiometrischen Bedingungen (starker Sauerstoffmangel mit  $\lambda = 0,2 - 0,6$ ) vergast. Nach einem CO-Shift mit Wasserdampf kann das Kohlendioxid nach einer Gasreinigung abgeschieden werden. Das restliche Synthesegas wird dann in einer Gasturbine verfeuert und die Abwärme in einem Dampfprozess genutzt. Die Grundzüge des Verfahrens sind in Abbildung 1.3 dargestellt. Ein Vorzug des IGCC-Konzepts ist seine Flexibilität bezüglich der Brennstoffauswahl. Statt Kohle können IGCC-Kraftwerke grundsätzlich auch andere Substanzen wie beispielsweise Biomasse verwerten [24]. Ein weiterer Vorzug ist, dass neben Elektrizität auch Synthesegas für die chemische Industrie zur Herstellung von Treibstoffen, Erdgas, Methanol oder anderen Substanzen erzeugt werden kann [25]. Das Kohlendioxid eignet sich zum Einpressen in Ölfelder, wo es zusätzlich zur geologischen Endlagerung auch die Ausschöpfung der Ölfelder vergrößern kann [22].

Der Wirkungsgrad eines modernen IGCC-Kraftwerkes ohne  $\text{CO}_2$ -Abscheidung, wie beispielsweise der Kraftwerke in Buggenum (Niederlande) and Puertollano (Spanien), liegt bei über 40 %. Konzepte mit einem Wirkungsgrad von 45,9 %

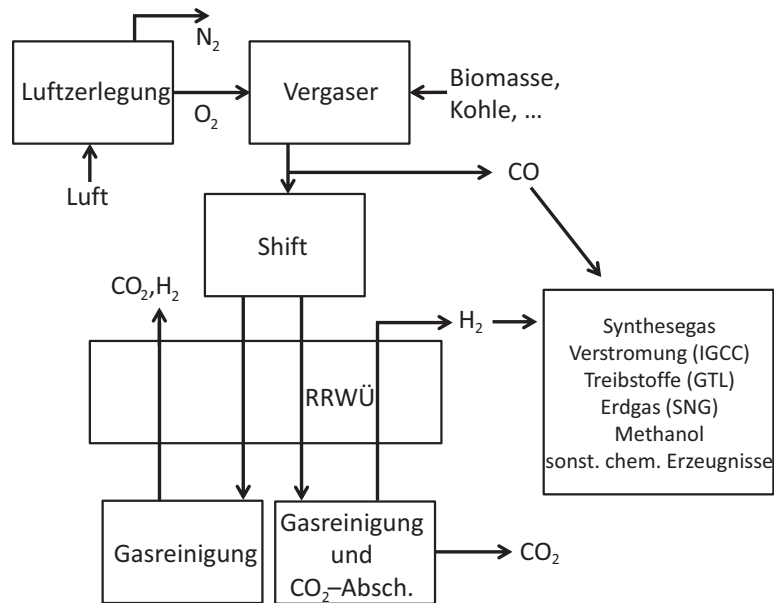


**Abbildung 1.5:** IGCC mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung. Bedeutung der Abkürzungen: **GT:** Gasturbine, **DT:** Dampfturbine, **DE:** Dampferzeuger, **K:** Kondensator, **KW:** Kühlwasser, **G:** Generator, **RRWÜ:** Rauchgas-Reingas-Wärmeüberträger

liegen bereits vor [15]. Mit zur Zeit zur Verfügung stehender Technologie ist die Abtrennung von Kohlendioxid im IGCC-Prozess noch mit einem starken Rückgang des Wirkungsgrades auf etwa 33 % [10] und damit mit hohen Kosten verbunden. Die Ursache dafür ist, dass das Synthesegas zunächst für die Gasreinigung und dann für die Kohlendioxidabtrennung abgekühlt werden muss. So beispielsweise für das Rectisolverfahren auf eine Temperatur von -70 °C. Nur ein Teil der entzogenen Wärme kann dabei über den Rauchgas-Reingas-Wärmeüberträger (RRWÜ) zurückgewonnen werden. Zukünftige Hochtemperatur-CO<sub>2</sub>-Abscheideverfahren könnten in Verbindung mit einer effektiven Hochtemperatur-Gasreinigung den Wirkungsgrad von IGCC-Kraftwerken mit CO<sub>2</sub>-Abscheidung deutlich erhöhen.

### 1.3.4 Biomassevergasung

Erneuerbare Energien sollen nach Plänen der EU und der deutschen Bundesregierung eine wachsende Rolle spielen. Neben Problemen bei Preis und Grundlastfähig-



**Abbildung 1.6:** Schema eines Vergasungsprozesses mit den verschiedenen nutzbaren Gasen. Die Rauchgas-Reingas-Wärmeübertragung ist unter anderem wegen der Temperaturabsenkung vor der Gasreinigung notwendig und kann dem Wirkungsgradverlust nur teilweise entgegenwirken.

keit bieten erneuerbare Energien auch zahlreiche Vorzüge. Sie erzeugen netto keine Kohlendioxidemissionen und erzeugen keine problematischen Importabhängigkeiten, da sie sowohl im Inland erzeugt als auch aus einer Vielzahl von Lieferländern importiert werden kann. Der Begriff „Erneuerbare Energien“ umfasst dabei eine Vielzahl verschiedener Energiequellen, so beispielsweise Windkraft, Wasserkraft, Photovoltaik, Geothermie und Biomasse. Biomasse als Energiequelle wiederum umfasst verschiedene Konzepte von der Holzpelletverbrennung bis zur Biomassevergasung.

Die Vergasung von Biomasse (siehe Abbildung 1.6) kann vielfältig genutzt werden, um Kohlendioxidemissionen zu reduzieren und die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern und möglichen Importen (beispielsweise von Erdöl oder Erdgas) zu verringern. Die erzeugten Synthesegase können verstromt werden oder zu vielfältigen Zwecken zu anderen Energieträgern umgewandelt oder in der chemischen Industrie verwendet werden. Bei der Vergasung fester Biomasse ist die effizien-

te Gasreinigung entscheidend für einen umweltfreundlichen und wirtschaftlichen Betrieb.

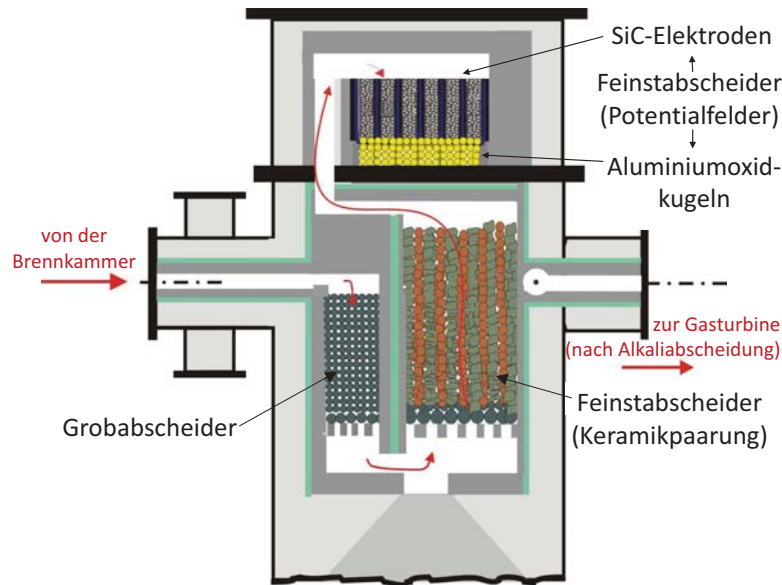
## 1.4 Heißgasreinigung

### 1.4.1 Herkömmliche Verfahren

Filterkerzen wirken nur bis 850 °C unter oxidierenden und nur bis 650 °C unter reduzierenden Bedingungen [26]. Bei Temperaturen oberhalb von 800 °C drohen Filterkerzen durch verklebende Aschepartikel schnell zu verstopfen [27]. Eine Abkühlung unter 900 °C ist notwendig [28]. In der Praxis werden beispielsweise die Rauchgase des NUON POWER Kraftwerks in Buggenum nach der Vergasung bei 1500 °C für die Gasreinigung auf 285 °C abgekühlt [29]. Grundsätzliche Grenzen werden im Bereich von 1000 °C [28, 30] gesehen.

### 1.4.2 Untersuchung neuartiger Verfahren in der Versuchsanlage Dorsten

Um die Durchführbarkeit einer Heißgasreinigung für ein Kraftwerk mit Druckkohlestaubfeuerung nachzuweisen, wurde in Dorsten die Feuerungsseite eines DKSF-Kraftwerks mit einer Leistung von 1 MW<sub>th</sub> betrieben [32]. Die Rauchgase wurden ohne vorherige Abkühlung in einem neu entwickelten Ascheabscheider (siehe Abbildung 1.7) von Schlacke und Feinstaub befreit. Hierbei durchliefen sie zunächst eine grobe Schotterschüttung, in der grobe Schlacketrophen durch Trägheitskräfte abgeschieden wurden. Es folgte eine Schüttung mit feinerem Schotter, um Flugasche und Feinstaubpartikel abzuscheiden. Im Rahmen der Versuche wurden verschiedene Schüttungen untersucht, wobei geordnete Schüttungen aus Durital (Chromaluminiumoxid-Keramik) und SEPR (Chromaluminiumoxid-Zirkoniumoxid-Mischkeramik) die beste Abscheideleistung zeigten. Der zweite Teil der Feinstpartikelabscheidung bestand aus einer Schüttung von Aluminiumoxidkugeln. Hier zeigte sich eine besonders große Abscheideleistung, wenn auf die Schüttung (also für das Rauchgas vor dem Eintritt in die Schüttung) Siliziumcarbid-Zylinder gestellt und an diese niedrige Gleichspannungen im Bereich weniger Volt angelegt wurden. Anschließend wurden die Rauchgase durch eine Schüttung mit Alkaligettern geleitet. Mit dieser Konfiguration konnten schließlich die Gastur-

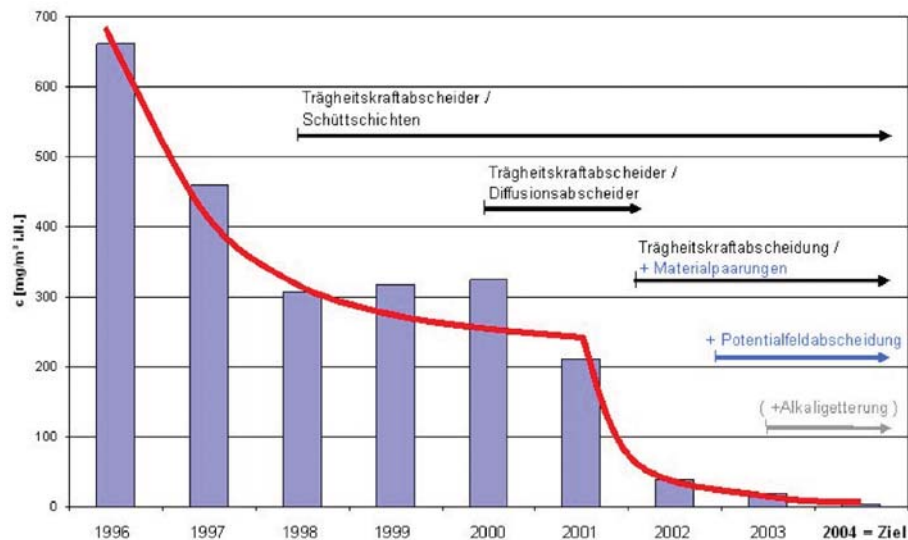


**Abbildung 1.7:** Ascheabscheider in Dorsten (aus [31]). Die Keramikkombinationen wurden in der 1. Stufe eingesetzt und die Siliziumcarbid-Elektroden in der 2. Stufe.

binenspezifikationen (Partikelkonzentration  $< 1 \text{ mg/Nm}^3$ , Alkalikonzentration  $< 10 \text{ } \mu\text{g/Nm}^3$  [18], Partikeldurchmesser  $\ll 1 \text{ } \mu\text{m}$  [33]) erreicht werden.

In Abbildung 1.8 ist der Fortschritt bei der Heißgasreinigung in der Versuchsanlage Dorsten dargestellt. Die Nutzung von Keramikpaarungen an Stelle von Schüttungen aus Einzelkeramiken ab dem Jahr 2002 brachte eine signifikante Verbesserung der Abscheideleistung in der Heißgasreinigung in Dorsten. Die Nutzung von Potentialfeldern durch das Einbringen der Siliziumcarbidelektroden brachte eine weitere deutliche Verbesserung. Nur durch die Kombination beider Ansätze und die Nutzung von Durital und SEPR als Material für die geordnete Keramikschüttung im Ascheabscheider waren schließlich die für Gasturbinen geforderten Spezifikationen erreichbar. [34]

Um die Eignung verschiedener Keramiken und Keramikkombinationen wurden in den Ascheabscheider hinter den Keramikpaarungen und vor den Siliziumcarbidelektroden ungeordnete Keramikpaarungen eingebracht. Hierbei zeigten sich



**Abbildung 1.8:** Effizienz der Heißgasreinigung in der Versuchsanlage Dorsten (aus [34]).

wegen der geringen Restpartikelkonzentration im Rauchgas an dieser Stelle des Ascheabscheiders zu geringe Unterschiede zwischen den Keramiken, um eindeutige Schlussfolgerungen zu ziehen, insbesondere da an dieser Stelle am Ende der Keramikpaarungszone des Ascheabscheiders auch auf den Keramikstücken der Durital/SEPR-Schüttung keine Schlackeablagerungen nachweisbar waren. [19]

## 1.5 Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden, aufbauend auf Erfahrungen aus dem AiF-Projekt 275 Z, die Keramiken Aluminiumoxid, Ceroxid, Chromoxid, Magnesiumoxid und Zirkoniumoxid auf ihre Eigenschaften und Eignung für die Feinstpartikelabscheidung in der Heißgasreinigung untersucht. Teilweise wurden die Messungen auch an Titandioxid, Siliziumcarbid und der Chromaluminiumoxid-Zirkoniumoxid-Mischkeramik SEPR vorgenommen.



Von Interesse war hierbei die Frage, weshalb die Form der geordneten Schüttung und die Verwendung von Durital und SEPR bessere Ergebnisse erzielte und weshalb die Anwesenheit schwacher elektrischer Felder vor der Aluminiumoxidschüttung die Abscheiderate verbessert. Als mögliche Erklärung kommen Potentialdifferenzen zwischen den Keramiken in Frage, die wie die schwachen E-Felder zu einer besseren Aufladung der Feinstaubpartikel führten. Auch die Tatsache, dass Zirkoniumoxid bekanntermaßen ein Sauerstoffionenleiter ist, wurde als mögliche Erklärung in Erwägung gezogen.

Um diesen Fragen nachzugehen wurden die Leitfähigkeit und die den Strom führenden Ladungsträger im Temperaturbereich von 800 °C bis 1500 °C durch impedanzspektroskopische Messungen bestimmt. Auch die in diesem Temperaturbereich zwischen den Keramiken entstehenden Potentialdifferenzen wurden gemessen. Durch indirekte Messung der thermoionischen Elektronenemission aus den Keramiken wurden deren Austrittsarbeiten bestimmt. Schließlich wurden in Zusammenarbeit mit dem Karlsruher Institut für Technologie Keramikproben im Temperaturbereich von 900 °C bis 1200 °C mit einem titandioxidhaltigen Aerosol beschickt und die Aufladung der Partikel sowie ihre Abscheidung in elektrischen Feldern vermessen. Von Interesse war hierbei der Einfluss von eingesetzten beschichteten Rohrstücken aus einem oder zwei verschiedenen Keramiken. Aus den Keramiken austretende Elektronen beeinflussen dabei den Auflade- und Abscheidungsprozess der die Rauchgaspartikel simulierenden Titandioxidpartikel, wobei der Austritt der Elektronen aus den Keramiken wiederum durch die elektrochemischen Eigenschaften der Keramiken und Keramikkombinationen beeinflusst werden kann. Auch der Einfluss zusätzlicher, schwacher elektrischer Felder im Bereich der Keramiken wurde untersucht.

Ziel der Untersuchungen war ein besseres Verständnis der Ursachen für die unterschiedlichen Abscheideleistungen. Dies könnte insbesondere dazu führen, dass ein Ersatz für Chromoxid gefunden wird, welches wegen seiner giftigen Chrom(VI)-emissionen als problematisch anzusehen ist.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Impedanzspektroskopie

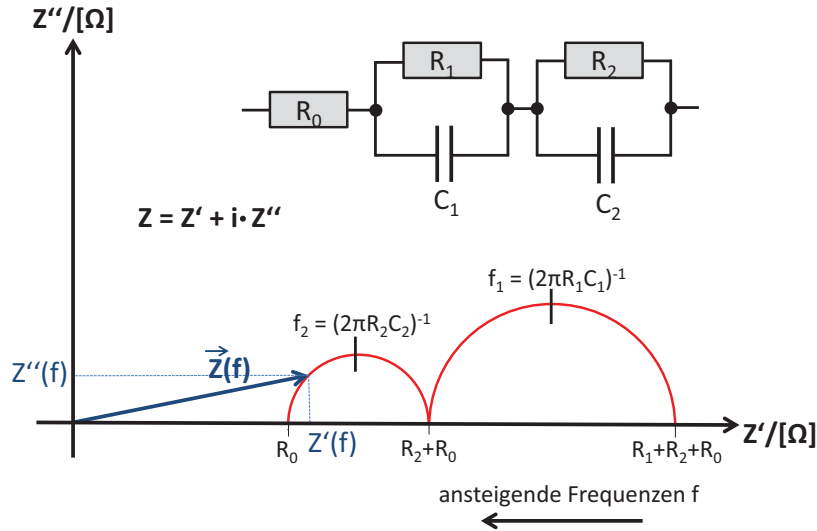
Die Impedanzspektroskopie ist eine Methode, um die elektrochemischen Eigenschaften von Materialien zu untersuchen [35, 36]. Das Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung  $U(\omega)$  mit der Frequenz  $f = \frac{\omega}{2\pi}$  erzeugt einen elektrischen Strom  $I(\omega)$ . Die Betrachtung von Spannung und Strom als komplexe Größen ermöglicht hierbei die Definition des Wechselstromwiderstandes  $Z$ , auch als Impedanz bezeichnet, als

$$Z(\omega) := \frac{U(\omega)}{I(\omega)}. \quad (2.1)$$

Da es sich bei der Impedanz  $Z(\omega)$  um eine komplexe Zahl handelt, ist sie entweder in einen Betrag  $|Z(\omega)|$  und eine Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom  $\phi(\omega)$  oder in Realteil  $Z'(\omega)$  und einen Imaginärteil  $Z''(\omega)$  zerlegbar gemäß

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = |Z| \cdot e^{i\phi}. \quad (2.2)$$

Eine Auftragung als sogenannter Nyquist-Plot ist besonders günstig zur Identifizierung elektrischer Bauteile oder zum Erstellen von Ersatzschaltbildern. Hierbei werden die Imaginär- und Realteile der Impedanz auf der Ordinate beziehungsweise der Abszisse aufgetragen. Mittels des Durchlaufens verschiedener Frequenzen durchlaufen die Messwerte eine Kurve. Die Impedanz  $Z_R$  eines idealen ohmschen Widerstandes hat nur einen Realteil, der seinem Gleichstromwiderstand  $R$  entspricht. Da dieser nicht frequenzabhängig ist, stellt sich ein ohmscher Widerstand im Nyquist-Plot als ein auf der Abszisse liegender Punkt dar. Die Impedanz eines idealen Kondensators mit Kapazität  $C$  ist gegeben durch  $Z_C(\omega) = 1/i\omega C$ . Im Nyquist-Plot ist dies eine auf der Ordinate liegende Kurve mit negativen Werten. Idealen Spulen mit der Induktivität  $L$  wiederum besitzen die Impedanz



**Abbildung 2.1:** Erläuterung der Impedanzspektroskopie mit Nyquist-Plot und Ersatzschaltbild.

$Z_L(\omega) = i\omega L$ . Im Nyquist-Plot ist dies eine auf der Ordinate liegende Kurve mit positiven Werten. Bei Serienschaltungen von Impedanzen  $Z_1$  und  $Z_2$  addieren sich die Impedanzen gemäß  $Z = Z_1 + Z_2$ , bei Parallelschaltungen addieren sich die Kehrwerte gemäß  $1/Z = 1/Z_1 + 1/Z_2$ . Eine Parallelschaltung von einem Kondensator und einem Widerstand ergeben damit im Nyquist-Plot einen Halbkreis.

Auf diese Weise lassen sich die Nyquist-Plots einfach zusammensetzen und interpretieren. Beispielhaft ist in Abbildung 2.1 der Nyquist-Plot einer Serienschaltung eines Widerstandes, einer Parallelschaltung von Widerstand und Kondensator und einer weiteren Parallelschaltung von Widerstand und Kondensator dargestellt. Für Gleichstrom oder niederfrequente Wechselströme verhält sich die Schaltung wie eine Serienschaltung von drei Widerständen, die rote Messkurve beginnt daher mit der Impedanz  $R_0 + R_1 + R_2$ . Für steigende Wechselstromfrequenzen  $f$  fällt die Impedanz der Kondensatoren in den Parallelschaltungen immer weiter ab, so dass der Strom zunehmend über diese weitergeleitet wird. Ist die Wechselstromfrequenz groß genug verhält sich ein Kondensator wie eine leitende Verbindung, so

dass schließlich für ausreichend große Wechselstromfrequenzen nur noch an dem Vorwiderstand  $R_0$  Spannung abfällt.

Die Impedanz von Diffusionsprozessen in Schichten endlicher Dicke lassen sich durch Warburgimpedanzen endlicher Länge [37] beschreiben nach

$$Z(\omega) = R \cdot \left[ 1 + \sum_x \frac{k_x}{\sqrt{i\omega D_x}} \tanh \left( d \sqrt{\frac{i\omega}{D_x}} \right) \right]. \quad (2.3)$$

Hierbei ist  $R$  der ohmsche Widerstand für den Ladungstransport,  $k_x$  die Reaktionsrate der Diffusionsspezies  $x$ ,  $D_x$  ihre Diffusionsrate, und  $d$  die Dicke der Diffusionsschicht. Typisch sind hierbei eine (Ionenleitung) oder zwei (Anionen und Kationen in Lösungen) Diffusionsspezies. Die in Unterabschnitt 5.1.1.3 auf Seite 85 gezeigte Abbildung 5.7 zeigt die typische Form von Warburgimpedanzen endlicher Länge mit einer Diffusionsspezies.

Die Durchführung von impedanzspektroskopischen Messungen verlangt eine gründliche Planung des Aufbaus. Die Kontaktelektroden sollten eine möglichst niedrige Impedanz aufweisen [38] und das Messgerät eine möglichst große Eingangsimpedanz [39], um das Messergebnis nicht zu verfälschen. Liegt die erwartete Impedanz der Probe in der Größenordnung der Impedanzen der Zuleitungen und Kontaktelektroden, muss eine Vierpunktmessung durchgeführt werden, während ansonsten darauf verzichtet werden kann [40]. Insbesondere bei hohen Frequenzen ist auf gut abgeschirmte und möglichst kurze Kabel zu achten [41].

Auch die Präparation der Proben und ihre Kontaktierung muss sorgfältig durchgeführt werden. Die Kontaktfläche muss möglichst glatt sein und die Elektroden sollten die Oberfläche möglichst gut bedecken, da ansonsten hohe Übergangswiderstände und Übergangskapazitäten auftreten, die das Messergebnis verfälschen und sogar dominieren können [42]. Weiterhin sollte die Anordnung der Elektroden auf der Probe möglichst symmetrisch und für alle Messungen gleich sein [43].

## 2.2 Bandstruktur

Durch die periodische Struktur von Festkörpern dissoziieren die äußeren Elektronen der gebundenen Atome und ordnen sich energetisch in Bändern an [44]. Das oberste, vollständig besetzte Band wird dabei als Valenzband bezeichnet. Das unterste, nicht vollständig besetzte Band heißt Leitungsband. Für Trans-

portprozesse wie Strom- oder Wärmeleitung müssen Elektronen von besetzten in unbesetzte Zustände wechseln, also entweder im Leitungsband umverteilt werden oder vom Valenzband in das Leitungsband wechseln. Dies führt zur Einteilung von Materialien in die Kategorien Leiter, Isolator und Halbleiter [45].

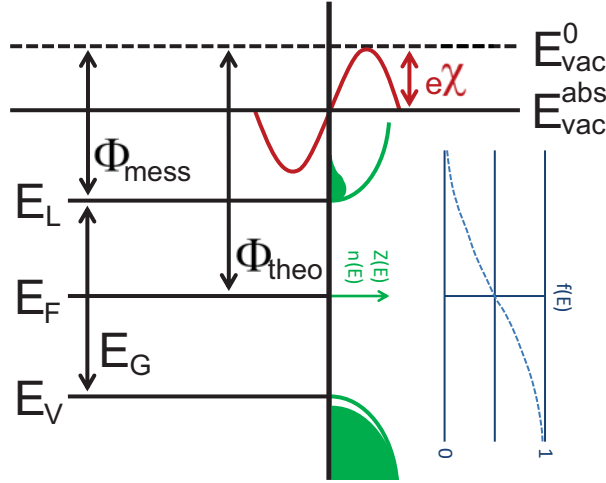
Als einen Leiter bezeichnet man ein Material, in dem das Leitungsband teilweise besetzt ist oder in dem sich Leitungsband und Valenzband überschneiden. Derartige Materialien, wie beispielsweise Eisen oder Aluminium, sind sehr gute Wärme- und Stromleiter [46].

Als Isolator bezeichnet man eine Substanz mit leerem Leitungsband, welches vom Valenzband durch eine große Bandlücke von einigen Elektronenvolt getrennt ist. Elektronen können in Isolatoren praktisch keinen elektrischen Strom leiten und nicht zur Wärmeleitung beitragen (Wärmeleitung findet aber noch über Kristallschwingungen statt). Der Übergang zwischen Isolatoren und Halbleitern ist fließend. Auch Halbleiter besitzen eine Bandlücke, sie ist allerdings kleiner als für Isolatoren. Die Abgrenzung zwischen Halbleitern und Isolatoren ist dabei Definitionssache und liegt bei einer Bandlücke zwischen 2 eV und 4 eV. Wegen der wachsenden Bedeutung von Materialien mit großer Bandlücke in der Halbleitertechnik (wie beispielsweise Galliumnitrid mit einer Bandlücke von 3,4 eV) geht der Trend hierbei zu höheren Grenzwerten.

$$R(T) = R_0 e^{\frac{E_G(T)}{2k_B T}} \quad (2.4)$$

Gleichung 2.4 [47] beschreibt den Abfall des Widerstandes  $R(T)$  mit ansteigender Temperatur  $T$  für einen intrinsischen Halbleiter. Hierbei ist  $E_G(T) = E_L(T) - E_V(T)$  die energetische Breite der Bandlücke, also der verbotenen Zone zwischen der Leitungsbandunterkante  $E_L$  und der Valenzbandoberkante  $E_V$ , und  $k_B = 1,3806488(13) \cdot 10^{-23} JK^{-1}$  [48] die Boltzmannkonstante.

Nicht-intrinsische Halbleiter, also bewusst dotierte oder ungewollt verschmutzte Halbleiter, verhalten sich bei ausreichend hohen Temperaturen, nach der sogenannten Störstellenerschöpfung, ebenfalls wie intrinsische Halbleiter. Bei hohen Temperaturen verhalten sich Isolatoren zunehmend wie Halbleiter, da der Quotient  $\frac{E_G(T)}{2k_B T}$  in Gleichung 2.4 dann ähnliche Werte erreicht wie bei Halbleitern bei Raumtemperatur, was den Elektronen ein Überspringen der Bandlücke leichter macht.



**Abbildung 2.2:** Bandstruktur eines Halbleiters bei  $T > 0$ . Energieniveaus und Energiedifferenzen in schwarz, Fermiverteilung in blau, Zustandsdichte und Besetzungszahl in grün, elektrostatisches Oberflächenpotential in rot.

Die Bandstruktur eines intrinsische Halbleiters bei einer Temperatur  $T > 0$  ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt. Auf der senkrechten Achse ist die Energie der Zustände mit nach oben ansteigender Energie aufgetragen. Die grünen Linien verdeutlichen die Zahl der Zustände  $Z(E)$ , wobei die grün ausgefüllte Fläche die Zahl der tatsächlich von Elektronen besetzten Zustände  $n(E)$  darstellt. In der Bandlücke zwischen der Valenzbandoberkante  $E_V$  und Leitungsbandunterkante  $E_L$  liegen keine Zustände. In blau dargestellt ist die Fermiverteilung  $f(E)$ . Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Zustand der Energie  $E$  besetzt ist. Die Fermienergie  $E_F$  ist definiert als die Energie, für welche diese Wahrscheinlichkeit  $1/2$  beträgt. Auf der linken Seite des Bildes sind neben den genannten Energieniveaus auch die Energiedifferenzen  $E_G$ , welche die Größe der Bandlücke angibt, der zu messenden Austrittsarbeit  $\Phi_{mess}$  und der oft so theoretisch definierten Austrittsarbeit  $\Phi_{theo}$  dargestellt. Sie geben an, welche Energie aufgebracht werden muss, um ein Elektron aus dem Festkörper zu entfernen. Hierzu muss das Elektron energetisch mindestens auf das Niveau der Vakuumenergie  $E_{vac}^{abs}$  angehoben werden. Im Falle der Anwesenheit von elektrischen Oberflächenfeldern  $\chi$  muss das Elektron zusätzlich noch einen in rot dargestellten Potentialwall  $e\chi$  überwinden, was das Vakuumenergieniveau effektiv auf den Wert  $E_{vac}^0 = E_{vac}^{abs} + e\chi$  erhöht. Diese Zusammenhänge werden in Abschnitt 2.3 noch eingehender erklärt.

Vom Grundzustand der Elektronen im Festkörper aus gemessen ist  $E_V$  die Oberkante des Valenzbandes. Bei  $T = 0$  ist dies der energetisch höchste besetzte Zustand. Die Elektronen können einerseits nicht in niedrigere Zustände wechseln, da diese bereits besetzt sind (da Elektronen Fermionen sind, kann jeder Zustand gemäß des PAULI-Prinzips nur von zwei Elektronen besetzt werden, nämlich einem Elektron mit „Spin up“ und einem mit „Spin down“). Andererseits fehlt den Elektronen die notwendige Energie, um die Bandlücke zu überwinden und in das Leitungsband zu wechseln. Aus der Besetzungszahl  $n(E)$  ergibt sich mit  $n(E)dE$  die Angabe, wie viele Elektronen sich in Zuständen zwischen der Energie  $E$  und  $E + dE$  befinden. Die Besetzungszahl ergibt sich [49] mit

$$n(E) = f(E) \cdot Z(E), \quad (2.5)$$

wobei  $Z(E)$  die materialabhängige Zustandsdichte ist und  $f(E)$  die aus statistischen Betrachtungen folgende Fermiverteilung. Die Fermiverteilung lässt sich herleiten [47] zu

$$f(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E-E_F}{k_B T} + 1\right)}}. \quad (2.6)$$

Die Fermiverteilung ergibt für die Fermienergie  $E_F$  konstruktionsgemäß den Wert  $f(E_F) = \frac{1}{2}$ . Für kleinere Energien steigt sie gegen 1, für größere sinkt sie gegen 0. Die Breite der Verteilung weitet sich konstruktionsbedingt mit steigender Temperatur auf, da die Elektronen mehr thermische Energie zur Verfügung haben, um in energetisch höher gelegene Zustände zu wechseln. In Abbildung 2.2 ist die Fermiverteilung in blau dargestellt.

Die Zustandsdichten im Leitungsband ( $Z_L$ ) und im Valenzband ( $Z_V$ ) lassen sich herleiten [50] zu

$$Z_L(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E - E_L}, \quad (2.7)$$

$$Z_V(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_p^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_V - E}. \quad (2.8)$$

Hierbei ist  $V$  das Kristallvolumen,  $\hbar = h/2\pi$  mit dem planckschen Wirkungsquantum  $h = 6,62606957(29) \cdot 10^{-34}$  Js [48].  $m_e^*$  und  $m_p^*$  sind die effektiven Massen der Ladungsträger im Leitungsband beziehungsweise im Valenzband. In Abbildung 2.2 sind Besetzungszahl und Zustandsdichte in grün dargestellt.

Die Lage der Fermienergie lässt sich nun aus diesen Angaben für intrinsische Halbleiter herleiten [51] zu

$$E_F = E_V + \frac{1}{2}E_G + \frac{3}{4}k_B T \cdot \ln\left(\frac{m_p^*}{m_e^*}\right). \quad (2.9)$$

Mit der Annahme, dass die effektiven Massen in den Bändern ausreichend ähnlich sind und der letzte Korrekturterm damit vergleichsweise klein bleibt, kann man für intrinsische Halbleiter somit näherungsweise annehmen, dass

$$E_F \approx E_V + \frac{1}{2}E_G \approx E_L - \frac{1}{2}E_G \quad (2.10)$$

gilt. Für eine Temperatur von  $T = 1500^\circ\text{C} \approx 1800\text{ K}$  ergibt sich für Gleichung 2.9

$$E_F = E_V + \frac{1}{2}E_G + 0,12\text{ eV} \cdot \ln\left(\frac{m_p^*}{m_e^*}\right). \quad (2.11)$$

Für die meisten Halbleiter befinden sich die effektiven Massen in Leitungs- und Valenzband in der gleichen Größenordnung, so dass sich eine Korrektur in der Größenordnung der Messungenauigkeit von zehntel Elektronenvolt ergibt. Für ausgewählte Materialien kann der Quotient  $\frac{m_p^*}{m_e^*}$  aber auch deutlich größer sein. Ein extremes Beispiel ist Indiumantimonid mit einem Quotienten von  $\frac{m_{p,InSb}^*}{m_{e,InSb}^*} = 46$  [52, 53], was eine Korrektur um fast 0,5 eV ergibt.

Die Austrittsarbeit wird häufig definiert als die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem Festkörper und der Reichweite der Spiegelladungen und Oberflächen-Doppelschichtfelder (etwa  $10^{-6}\text{ m}$ ) zu entfernen. In theoretischen Betrachtungen wird sie oft auf die Fermienergie bezogen. Wie Abbildung 2.2 darstellt ist diese Definition (zukünftig  $\Phi_{theo}$  genannt), die ursprünglich auf die Betrachtung von Metallen zurückgeht, für Halbleiter problematisch. In Halbleitern befinden sich bei der Fermienergie keine Elektronen. Die gemessene Austrittsarbeit  $\Phi_{mess}$  wird daher auf thermisch angeregte Elektronen im Leitungsband zurück-



zuföhren sein. Mit Gleichung 2.10 lassen sich die beiden Austrittsarbeiten bei bekannter Bandlücke  $E_G$  leicht ineinander umrechnen.

Die Austrittsarbeit kann durch das Oberflächenpotential  $\chi$  vergrößert werden, da das Elektron dann einen zusätzlichen Potentialwall überwinden muss, wozu es die zusätzliche Energie  $\Delta W = e\chi$  benötigt. Ein solches Potential ist in Abbildung 2.2 in rot dargestellt. Unter Vernachlässigung solcher Oberflächenpotentiale kann man die theoretische Austrittsarbeit mit der Tiefe des Ferminiveaus unterhalb des Vakuumniveaus annähern:

$$\Phi_{theo} \approx \Phi_{mess} + \frac{1}{2}E_G \approx E_{vac} - E_F. \quad (2.12)$$

In Metallen können solche Oberflächeneffekte eine Veränderung der gemessenen Austrittsarbeit im Bereich von 0,5 eV - 1 eV erzeugen [54], was häufig auf Oxidation an der Oberfläche zurückzuführen sein dürfte [55]. Für Keramiken kann man daher mit geringeren Effekten rechnen.

## 2.3 Austrittsarbeit

1883 wurde die thermoionische Emission von EDISON entdeckt. Der Effekt wurde später EDISON-RICHARDSON-Effekt getauft. Dabei werden Elektronen emittiert, wie THOMPSON 1899 postulierte [56] und RICHARDSON 1913 zeigen konnte [57]. Der Begriff wird heute aber auch für Ionenemissionen verwendet [58].

Die RICHARDSON-DUSHMAN-Gleichung oder kurz RICHARDSON-Gleichung (Gleichung 2.13) beschreibt den Anstieg des thermoionischen Elektronenstromes mit der Temperatur  $T$  und seine Abhängigkeit von der Austrittsarbeit  $\Phi(T)$ .

$$j(T) = \lambda_r A_0 T^2 e^{-\frac{\Phi(T)}{k_B T}} = (1 - r) A_0 T^2 e^{-\frac{\Phi(T)}{k_B T}} \quad (2.13)$$

$A_0$  ist die Richardsonkonstante. Bei  $\lambda_r = (1 - r)$  handelt es sich um einen materialabhängigen Parameter,  $r$  ist dabei der Anteil der Elektronen, die am Potentialübergang zwischen Festkörper und Vakuum in den Festkörper zurückreflektiert werden. Theoretischen Überlegungen zufolge sind für  $r$  dabei Werte nahe Null zu erwarten [59], übliche Werte liegen im Bereich um 0,05 [60]. Insbesondere für die Formulierung der Richardsongleichung, aber auch für seine anderen Beiträge zur

Erforschung thermoionischer Phänomene erhielt RICHARDSON 1928 den Nobelpreis für Physik [61].

Die Richardsonkonstante  $A_0$  konnte theoretisch hergeleitet werden durch DUSHMAN [62] als

$$A_0 = \frac{4\pi m_e e}{h^3} = 1,20173 \cdot 10^6 \frac{A}{m^2 K^2} \quad (2.14)$$

wobei DUSHMAN den Spin der Elektronen noch nicht berücksichtigt hatte. Da nun jeder Zustand zweifach besetzt werden kann, führt dies zu einem in Gleichung 2.14 bereits berücksichtigtem Faktor 2, wie LANGMUIR zeigen konnte [63].

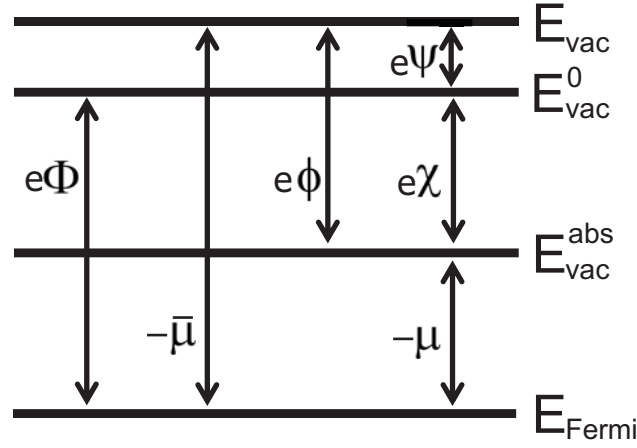
In Gleichung 2.13 sind dabei  $m_e = 9,10938291(40) \cdot 10^{-31}$  kg die Elektronenmasse und  $e = 1,602176565(35) \cdot 10^{-19}$  C die Elementarladung [48]. Auf der rechten Seite der Gleichung stehen die Einheiten  $A$  für Ampere,  $m$  für Meter und  $K$  für Kelvin.

Im Vakuum konnte die Korrektheit für Molybdän [64], Wolfram [65] und Tantal [66] gezeigt werden, wobei der Parameter  $\lambda_r$  sich hierbei als stark von Material und Oberflächenbeschaffenheit abhängig zeigt. In der Praxis zeigt sich, dass der theoretische Wert nur für hochreine Metalle mit polierten Oberflächen annähernd stimmt, während man bei unreinen Oberflächen und bei Metalloxiden oft um Größenordnungen niedrigere Werte findet [67]. Die Temperaturabhängigkeit folgt hierbei allerdings weiterhin der Richardsongleichung, so dass sie auch für Metalle mit unreinen Oberflächen und Metalloxide angewendet werden kann [68, 69, 70].

Werden die Elektronen bei ihrem Austritt von einem elektrischen Feld unterstützt, so bewirkt das elektrische Feld eine um

$$\Delta\Phi = \sqrt{\frac{e^3 |\vec{E}|}{4\pi\epsilon_0}} \quad (2.15)$$

verringerte Austrittsarbeit [71, 59].  $\vec{E}$  ist dabei der senkrecht auf der Festkörperoberfläche stehende Feldstärkenvektor des elektrischen Feldes und  $\epsilon_0 = c^2/\mu_0 = 8,854187817620 \dots \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$  [48] die elektrische Feldkonstante. Anschaulich ist die Korrektur durch die Verbiegung der Bänder an der Grenzfläche zwischen Festkörper und Vakuum zu verstehen, die den Elektronen den Austritt erleichtert. Gleichung 2.15 wurde durch theoretische Betrachtungen hergeleitet und konnte experimentell bestätigt werden [72].



**Abbildung 2.3:** Definitionen zur Austrittsarbeit.

In Abbildung 2.3 sind die Zusammenhänge zwischen verschiedenen Größen von elektrischen Potentialen und Festkörpergrößen dargestellt. Zur Vereinfachung wird ein Metall betrachtet und auf die Einfügung von Valenz- und Leitungsband verzichtet. Die gezeigten Energieniveaus für die Elektronen sind die Fermienergie  $E_{Fermi}$ , das absolute Vakuumniveau (bei Abwesenheit des Festkörpers)  $E_{vac}^{abs}$ , das voltafeldfreie Vakuumniveau  $E_{vac}^0$  (beeinflusst durch Oberflächenpotentiale  $\chi$  des Festkörpers) und das reale Vakuumniveau  $E_{vac}$  (mit zusätzlichem Voltapotentiale). Das chemische Potential  $\mu$  gibt, unter Nichtbeachtung elektrischer Felder, an, welche Energie hinzugefügt werden muss, um dem System ein Elektron hinzuzufügen. Das elektrochemische Potential  $\bar{\mu}$  berücksichtigt die Energie des Elektrons in elektrischen Feldern. Dabei wird das gesamte Galvanipotentiale  $\phi$  berücksichtigt, welches sowohl das Voltapotentiale  $\psi$  als auch das Oberflächenpotentiale  $\chi$  beinhaltet und mit diesen zusammenhängt über

$$\phi = \psi + \chi. \quad (2.16)$$

Das Voltapotentiale ist dabei ein äußeres, angelegtes Feld. Das Oberflächenpotentiale entsteht durch innere Vorgänge im Festkörper [73]. Das Voltapotentiale findet keine Berücksichtigung in der Austrittsarbeit  $\Phi$ . Problematisch hierbei ist bei versuchten Rückschlüssen von Fermienergie oder chemischem Potential auf die

Austrittsarbeit oder umgekehrt die Unzugänglichkeit des Oberflächenpotentials  $\chi$ . Andererseits ermöglicht dies bei bekannten Systemen die Beobachtung der zeitlichen Veränderung der Austrittsarbeit durch Oberflächeneffekte und damit Rückschlüsse auf elektrochemische Vorgänge [55, 54].

In der Literatur finden sich zumeist für deutlich niedrigere Temperaturen mittels Kelvinsonden oder Photoemission oder über die Emission aus Glühdrähten ermittelte Austrittsarbeiten, die aber oft deutlich variieren. So werden für Platin Werte von 5,12 eV - 5,93 eV angegeben (basierend auf der Kristallausrichtung) [74] oder auch 6,35 eV [75]. Für Ceroxid findet sich eine Austrittsarbeit von 3,5 eV [76], für Aluminiumoxid 4,7 eV [77, 78] und für Titandioxid wiederum sowohl 3,87 eV [78] als auch 4,7 eV [77]. Für Titandioxidnanopartikel bei 800 °C wurde von REUTER-HACK eine Austrittsarbeit von 3,4 eV bestimmt [79]. Für Magnesiumoxid wird das ausrichtungsabhängige Intervall 3,1 eV - 4,4 eV angegeben [78] und weiterhin findet sich auch die Angabe von 4,2 eV [77]. Und für Zirkoniumoxid schließlich ist ein Wert von 4,2 eV zu finden [77]. Unterschiede kommen durch verschiedene Oberflächenbeschaffenheiten, Kristallausrichtungen und Messverfahren zustande. Abschließend lässt sich hierzu sagen dass zuverlässige und vergleichbare Werte wohl nur durch eigene Messungen zu erlangen sind.

Die Austrittsarbeit kann, wie auch andere Materialparameter, nicht als konstant angesehen werden. Die thermische Ausdehnung verändert die Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit in einem Metall, so dass bei diesen mit einer Abnahme der Austrittsarbeit mit steigender Temperatur zu rechnen ist [80, 81, 82]. Bei Isolatoren, welche sich bei hohen Temperaturen wie intrinsische Halbleiter verhalten und deren Ladungsträgerdichte durch thermische Anregung vom Valenzband in das Leitungsband mit wachsender Temperatur stark ansteigt, wäre aus diesem Grunde eine Zunahme der Austrittsarbeit mit steigender Temperatur zu erwarten.

Im Vergleich zu Elektronenemissionen können Ionenemissionen vernachlässigt werden. Gleichung 2.17 [83] beschreibt, hergeleitet aus der Betrachtung eines verdampfenden Atoms, welches ionisiert wird und dessen Ion und Elektron anschließend wieder absorbiert wird, den Zusammenhang zwischen Elektronenaustrittsarbeit aus dem Festkörper  $\Phi$ , Ionenaustrittsarbeit für ein einfach positiv geladenes Ion aus dem Festkörper  $\Phi_{ion}$ , einfache Ionisationsenergie für ein neutrales Atom  $E_i$  und Verdampfungswärme pro Atom  $U$ .

$$\Phi_{ion} = U + E_i - \Phi \quad (2.17)$$

Die Austrittsarbeit  $\Phi_{ion}$  der im Kristallgitter gebundenen Ionen wird hierbei immer deutlich größer als die Austrittsarbeit  $\Phi$  der dissoziierten Elektronen sein. So sind die Werte für Molybdän beispielsweise  $\Phi_{ion} = 8,6 \text{ eV}$ ,  $\Phi = 4,2 \text{ eV}$ ,  $U = 5,75 \text{ eV}$  und  $E_i = 7,1 \text{ eV}$  [84]. Wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Emissionsstroms von dem Wert  $-\frac{\Phi}{k_B T}$  sind bei der Betrachtung des Austrittes von Ladungsträgern Ionen im Vergleich zu Elektronen daher vernachlässigbar.

### 2.4 Aufladung und Abscheidung der Partikel

Der thermische Ladungszustand von Partikeln in einem Aerosol ist ein von mehreren Prozessen beeinflusster Vorgang. Betrachtet man zunächst nur die Aufladung der Partikel durch die Majoritätsladungsträger im Aerosol durch aus der Umgebung (z.B. Ofenrohr) ausgetretenen Majoritätsladungsträger (z.B. Elektronen), ohne Berücksichtigung der Ladungsträgeremissionen selber und ohne zusätzliche angelegte Felder, so erhält man den Fall der sogenannten monodispersen Diffusionsaufladung. Hierbei kollidiert das Partikel von Zeit zu Zeit mit einem Ladungsträger, wobei die freie Weglänge üblicherweise im Bereich von 10 - 60 nm liegt [85]. Dadurch wird das Partikel aufgeladen. Mit der Zeit wird es die Majoritätsladungsträger elektrisch abstoßen. Durch die im hochenergetischen Teil der Boltzmannverteilung anzutreffenden Majoritätsladungsträger gibt es zu dieser Aufladung theoretisch keine Sättigungsladung für das Partikel [86], in der Praxis wird die Aufladung allerdings ab dem Erreichen einer Quasisättigungsladung stark gebremst [87].

Durch zusätzliche Berücksichtigung von außen angelegter elektrischer Felder erhält man den Fall der Feldaufladung. Im Gegensatz zur Diffusionsaufladung kommt es bei der Feldaufladung zu einer Ladungssättigung des Partikels. Diese Sättigungsladung wächst quadratisch mit dem Partikeldurchmesser. Das Modell der Feldaufladung ist bei starken elektrischen Feldern, und dann insbesondere bei großen Partikeln, der Diffusionsaufladung vorzuziehen [88, 89]. Bei Feldstärken von  $2 \text{ kV/cm}$  wurde ein Anstieg der Aufladung von 7 auf 8 Elementarladungen im Vergleich zum feldlosen Fall beobachtet [90]. Bei kleineren Feldstärken ist der Effekt hingegen vernachlässigbar [88]. Eine umfangreiche Diskussion der verschiedenen theoretischen Ansätze würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, hierzu sei an dieser Stelle auf die Dissertation von REUTER-HACK verwiesen [76].

In der realistischen Beschreibung des Ladungszustandes sind zahlreiche weitere Aspekte zu berücksichtigen. So emittiert das Partikel bei hohen Temperaturen auch selber Ladungsträger gemäß der Richardsongleichung. Die Partikel können Ladungen austauschen oder agglomerieren, und es können auch positiv geladene Ladungsträger (Ionen) im System vorhanden sein. Für die Behandlung solcher Probleme sind im Rahmen des AiF-Projekts 275Z Simulationsmodelle entwickelt [91] und angewendet worden [92], wozu an dieser Stelle auf die Arbeiten von VAN DER ZWAAG verwiesen wird.

Experimentelle Ergebnisse von REUTER-HACK zeigen, dass die Partikelaufladung mit vereinfachten Ansätzen nicht hinreichend gut beschreibbar ist, sondern die verschiedenen genannten Einflüsse alle zusammen berücksichtigt werden müssen. In einem System aus Titandioxidpartikeln in einem aus Aluminiumoxid gefertigten Hochtemperaturofen ergibt sich damit ein vom betrachteten Temperaturbereich abhängiges Aufladungsverhalten. Im Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C scheinen die Elektronenemission der Partikel den dominierenden Einfluss auf den Ladungszustand der Partikel auszuüben, wodurch diese sich positiv aufladen. Im Temperaturbereich von 800 °C bis 1200 °C scheint die Elektronenemission durch die Ofenwände die Oberhand zu gewinnen und die Partikel zu negativen Werten hin umzuladen. Im Temperaturbereich von 1200 °C bis 1400 °C nimmt die Ladung betragsmäßig wieder ab und nähert sich Null an, was durch zunehmende Gasionisation erklärbar sein könnte. [93]

Elektrisch geladene Partikel können einfach durch Anlegen eines elektrischen Feldes abgeschieden werden. Liegt das Feld senkrecht zur Flussrichtung an, so werden die Partikel in Richtung der Wand beschleunigt und an dieser abgeschieden, ohne dass eine Absenkung der Temperatur des Aerosols oder die Hinnahme eines Druckverlusts, beispielsweise wegen der Durchströmung eines Faserfilters, notwendig wäre.



## 3 Herstellung der Proben

### 3.1 Probenformen

Für die Durchführung der Messungen wurden drei Konfigurationen von Proben hergestellt (kurze Rohrstücke, lange Rohrstücke) beziehungsweise bearbeitet (Pillen). Aus der Vielzahl möglicher Keramikmaterialien wurden fünf für eingehende Untersuchungen ausgewählt (Aluminiumoxid, Ceroxid, Chromoxid, Magnesiumoxid, Zirkoniumoxid). Zusätzliche Untersuchungen wurden an drei weiteren Keramikmaterialien (Titandioxid, Siliziumcarbid, SEPR Mischkeramik) durchgeführt.

### 3.2 Materialauswahl

Bei  $n$  Keramiken beträgt die Zahl der möglichen Kombinationen der Keramiken  $n \cdot (n-1)/2$ . Eine Beschränkung der Zahl der ausgewählten Keramiken war daher notwendig, um die Messungen nicht nur an allen Keramiken, sondern auch möglichst vollständig an allen Keramikkombinationen durchführen zu können.

Da diese Arbeit an das AiF-Projekt 275Z angelehnt ist, wurden Erfahrungen aus der Versuchsanlage Dorsten in die Überlegungen zur Materialauswahl einbezogen. Bei dem in dieser Versuchsanlage verwendeten Partikelabscheider zeigte sich eine besonders hohe Effizienz für die Materialkombination der Chromaluminiumoxidkeramik Durital und der Chromaluminiumoxid-Zirkoniumoxid-Mischkeramik SEPR [32]. Um die zugrundeliegenden Materialeigenschaften zu untersuchen, wurden daher Aluminiumoxid, Chromoxid und Zirkoniumoxid als erste für die weiteren Messungen ausgewählt. Magnesiumoxid wurde aufgenommen, da Messungen durch ZUEV [94] auf besonders große Potentialdifferenzen bei Keramikkombinationen mit Magnesiumoxid hindeuteten. Ceroxid wurde ausgewählt, da es gemäß der Literaturrecherche eine besonders niedrige Austrittsarbeit aufzuweist. Dazu ist jedoch anzumerken, dass diese Messungen bei deutlich niedrigeren Temperaturen durchgeführt wurden. Aluminiumoxid wurde außerdem ausgewählt, da das Probenrohr



des Karlsruher Abscheideofens aus Aluminiumoxid besteht und die rohrförmigen Keramikproben durch die Beschichtung von Aluminiumoxid hergestellt wurden.

Zusätzlich wurden Messungen an Siliziumcarbid, Titandioxid und der aus Chromaluminiumoxid und Zirkoniumoxid bestehenden Mischkeramik SEPR durchgeführt. Bei Titanoxid waren hierbei die Austrittsarbeit und die Bandstruktur von Interesse, da die bei den Abscheideversuchen verwendeten Partikel aus Titandioxid bestehen. SEPR war im Dorstener Partikelabscheider verwendet worden und wurde nun zusätzlich bezüglich seiner Austrittsarbeit und Bandstruktur sowie impedanzspektroskopisch als Einzelkeramik und in Kombination mit Chromoxid vermessen, um Vergleiche zwischen der Kombination der Einzelkeramiken und der Mischkeramik sowie mit den Messungen in Dorsten ziehen zu können. Siliziumcarbid wurde für die gemeinsam mit dem KIT durchgeführten Messungen vom KIT ausgewählt, um Vergleiche zu anderen am KIT vorgenommenen Messungen ziehen zu können. Außerdem hatte sich im Partikelabscheider in Dorsten die Verwendung von mit niedriger Spannung betriebenen SiC-Elektroden als die Partikelabscheidung unterstützend angedeutet [32].

## 3.3 Untersuchte Keramiken

Beim Umgang mit den ausgewählten Materialien sind ihre Eigenschaften zu beachten. So muß die Schmelztemperatur über der höchsten in den Versuchen verwendeten Temperatur liegen, diese liegt bei 1600 °C in der Ausheizphase im Karlsruher Abscheideofen. Auch eine mögliche Giftigkeit der Substanzen ist beim Umgang mit ihnen zu beachten.

### 3.3.1 Aluminiumoxid

Bei Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) handelt es sich um eine keramische Verbindung aus zwei Aluminiumatomen und drei Sauerstoffatomen. In der Natur kommt Aluminiumoxid zumeist als Bestandteil des Minerals Bauxit vor. Während der Großteil des weltweit geförderten Bauxits zur Herstellung von Aluminium verwendet wird, hat auch Aluminiumoxid seine Anwendungsbereiche. Seine hohe Schmelztemperatur von 2072 °C [95], seine chemische Trägheit, sowie seine für Keramiken außergewöhnlich hohe Wärmeleitfähigkeit im Bereich von  $30 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  [96] bis  $39 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  [97] machen es zu einem geeigneten Material für die Auskleidung von Hochtemperaturöfen und chemischen Reaktoren und Leitungen. Aluminiumoxid ist wegen

seiner großen Härte (Vickershärte  $\approx 2000$ , Mohs-Härte  $> 9$ ) auch als Schleifmittel im Einsatz, und in seiner Glasmodifikation zunehmend als kratzfesterer Ersatz für herkömmliche Gläser, beispielsweise bei hochwertigen Armbanduhren (Saphirglas). Der Name deutet darauf hin, dass es sich bei Saphiren, ebenso wie bei Rubinen, um Variationen von Korund handelt, welches wiederum die Bezeichnung für Aluminiumoxid in kristalliner Form ist.

### 3.3.2 Ceroxid

Ceroxid ( $\text{CeO}_2$ ), auch als Cer(IV)oxid bezeichnet, ist eine keramische Verbindung aus einem Ceratom und zwei Sauerstoffatomen. Ceroxid wird in der Industrie in zahlreichen Nischenbereichen eingesetzt, so beispielsweise als Poliermittel für Gläser, in Katalysatoren zur Stickoxidreduzierung oder als UV-Schutzzusatz von Lacken. Die Schmelztemperatur von Ceroxid liegt bei über  $2000^\circ\text{C}$  [98]. Literaturangaben zufolge hat Ceroxid bei niedrigen Temperaturen eine für keramische Materialien vergleichbar niedrige Austrittsarbeit (siehe Abschnitt 2.3, Seite 25). Bei Temperaturen über  $1400^\circ\text{C}$  kann  $\text{CeO}_2$  unter stark reduzierenden Atmosphärenbedingungen in  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  umgewandelt werden [99]. Solche Bedingungen lagen bei den Messungen nicht vor.

### 3.3.3 Chromoxid

Chromoxid liegt bei Temperaturen unter  $250^\circ\text{C}$  in verschiedenen Modifikationen vor. Eine davon ist das hochgiftige, an seiner roten Farbe erkennbare Chrom(VI)-oxid ( $\text{CrO}_3$ ). Bei Temperaturen oberhalb von  $375^\circ\text{C}$  liegt Chromoxid als grünes Chrom(III)oxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) vor. Alle Messungen wurden bei Temperaturen von  $800^\circ\text{C}$  oder mehr durchgeführt, so dass sich die Ergebnisse auf Chrom(III)oxid beziehen. Chrom(III)oxid hat eine Schmelztemperatur von  $2435^\circ\text{C}$  [100]. In der Industrie wird es unter anderem als Schleifmittel, als chemischer Katalysator und als grüner Farbstoff verwendet.

### 3.3.4 Magnesiumoxid

Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) ist eine keramische Verbindung, die aus einem Magnesiumatom und einem Sauerstoffatom besteht. Magnesiumoxid hat eine Schmelztemperatur von  $2852^\circ\text{C}$  [101] und wird daher häufig zur Auskleidung von Hochtem-

peraturöfen und generell für feuerfeste Auskleidungen, beispielsweise in der Stahlerzeugung, verwendet. Es ist gesundheitlich unbedenklich und sogar unbeschränkt als Lebensmittelzusatz E 530 zugelassen.

#### 3.3.5 Zirkoniumoxid

Zirkoniumoxid ( $\text{ZrO}_2$ ) ist eine keramische Verbindung aus einem Zirkoniumatom und zwei Sauerstoffatomen. Reines Zirkoniumoxid durchläuft bei  $1173^\circ\text{C}$  einen Phasenübergang von monokliner zu tetragonaler Kristallstruktur, was mit einer sprunghaften Volumenzunahme einhergeht. In der Praxis wird daher zumeist sogenanntes stabilisiertes Zirkoniumoxid verwendet. Durch den Zusatz anderer Substanzen kann eine sprunghafte Volumenveränderung, die normalerweise zu einer Zerstörung des Materials führen würde, verhindert werden. Häufig wird Yttrium-vollstabilisiertes Zirkoniumoxid (8YSZ) verwendet. Hierbei handelt es sich um eine Mischung von 92 mol%  $\text{ZrO}_2$  und 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Der Schmelzpunkt von Zirkoniumoxid liegt bei  $2680^\circ\text{C}$  [102]. Ebenfalls häufig Verwendung findet teilstabilisiertes Zirkoniumoxid (PSZ) mit 5 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Es zeichnet sich gegenüber vollstabilisiertem Zirkoniumoxid durch erhöhte Festigkeits- und Temperaturwechselbeständigkeitswerte aus [103].

Zirkoniumoxid wird für zahlreiche Anwendungen in der Industrie eingesetzt. Es wird als hitzebeständiges und feuerfestes Material zur Beschichtung verwendet. Yttriumstabilisiertes Zirkoniumoxid ist ein bekannter Sauerstoffionenleiter und wird daher zur Messung der Sauerstoffkonzentration in Abgasen als sogenannte Lambdasonde eingesetzt. Die Ursache für die gute Sauerstoffionenleitfähigkeit liegt dabei in der Einbringung von dreiwertigen Yttriumatomen an die Stelle der vierwertigen Zirkoniumatome. Die Ladungsneutralität erfordert die Bildung von Leerstellendefekten an Sauerstoffatomplätzen, welche so durch das Kristall wandern können [104]. Eine weitere bekannte Verwendung von Zirkoniumoxid findet bei der Schmuckherstellung statt, wo in der kubischen Hochtemperaturphase kristallisiertes Zirkoniumoxid (Zirkonia) als Diamantersatz verwendet wird.

#### 3.3.6 Titandioxid

Bei Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) handelt es sich um eine keramische Verbindung aus einem Titanatom und zwei Sauerstoffatomen. Die Schmelztemperatur von Titandioxid liegt bei  $1855^\circ\text{C}$  [105]. In der Industrie wird Titandioxid hauptsächlich als weißer

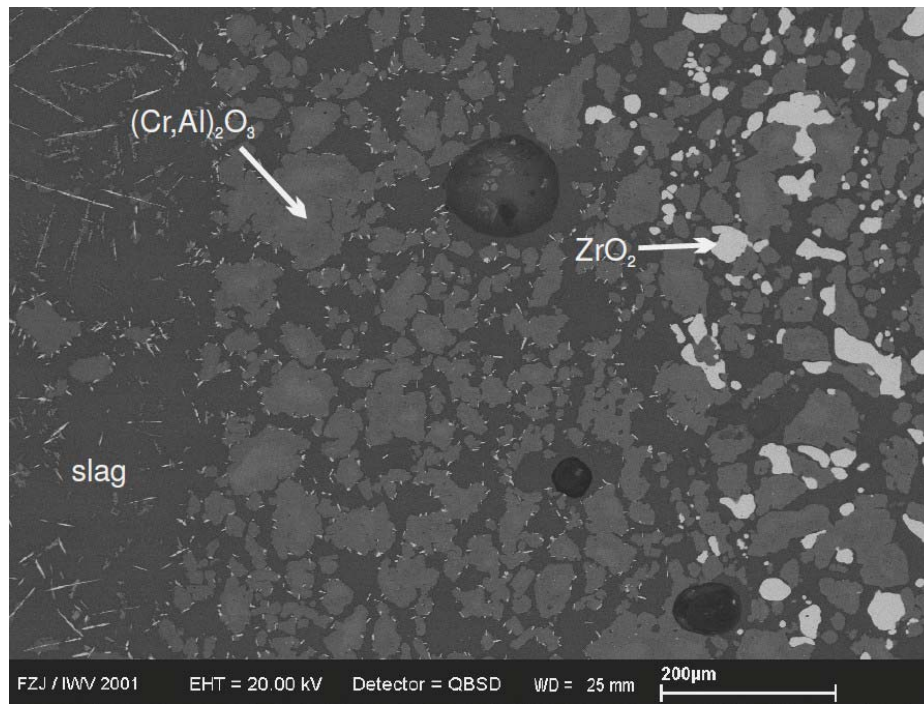
Farbstoff eingesetzt. Es ist ungiftig und als Lebensmittelzusatzstoff E 171 zugelassen und häufig in Zahnpasta, Kaugummi und als UV-Blocker in Sonnencreme anzutreffen.

### 3.3.7 Siliziumcarbid

Siliziumcarbid (SiC) ist eine keramische Verbindung aus einem Siliziumatom und einem Kohlenstoffatom. Siliziumcarbid schmilzt nicht, sondern zersetzt sich oberhalb von 2300 °C [106]. Wie für Carbidkeramiken üblich, zeichnet sich Siliziumcarbid durch eine sehr große Wärmeleitfähigkeit aus. Diese liegt theoretisch bei bis zu 360 W/m·K und bei technisch eingesetzten Materialien um die 100 W/m·K. Wegen seiner großen Härte (Vickershärte  $\approx 2600$ , Mohs-Härte  $\approx 9,6$ ) wird es in großem Umfang industriell als Schleifmittel eingesetzt. Es findet auch in anderen Industriebereichen Anwendung, so für die Legierung von Gußeisen und in der Halbleitertechnik.

### 3.3.8 Mischkeramik SEPR

Bei der als SEPR bezeichneten Keramik handelt es sich um eine Mischkeramik aus Chromaluminiumoxid und Zirkoniumoxid. In dem Feinstpartikelabscheider in der Versuchsanlage Dorsten zeigte diese Keramik, besonders bei der kombinierten Anwendung mit Durital in geordneter Schüttung, die stärkste Bedeckung mit Schlacke. ICP-OES-Messungen zufolge besteht SEPR zu 75,2 % aus Aluminiumoxid und zu 12,8 % aus Chromoxid, mit Beimengungen von Zirkoniumoxid (4,3 %), Siliziumdioxid (2,8 %), Magnesiumoxid (2,0 %), Titandioxid (1,3 %) und Eisenoxid (0,2 %) [19]. In der Keramik bilden dabei Aluminiumoxid und Chromoxid eine gemeinsame Chromaluminiumoxidphase, während das Zirkoniumoxid Einschlüsse bildet, wie Abbildung 3.1 zeigt. Eine SEPR-Keramik stellt damit praktisch eine Keramik Kombination im kleinen Maßstab dar.



**Abbildung 3.1:** REM-Aufnahme von SEPR-Schnitt (aus [19]).

### 3.4 Keramikpillen für elektrochemische Untersuchungen

Keramikproben in Pillenform wurden für die impedanzspektroskopischen Messungen an Einzelkeramiken und Keramikkombinationen, die Messung der Potentialdifferenzen zwischen den Keramiken einer Keramikkombination und zur Bestimmung der Austrittsarbeit verwendet. Nach einer Messung mussten manchmal Überreste von Platinpaste oder einer anderen Keramik abgeschliffen werden. Währenddessen konnten die Messungen mit einer Ersatzkeramikpille fortgesetzt werden.

Bei den Keramikpillen aus Ceroxid, Magnesiumoxid, Zirkoniumoxid (8YSZ) und Titanoxid handelte es sich um zuvor noch nicht eingesetzte Proben, die ursprünglich für den Ascheabscheider in Dorsten hergestellt wurden. Deren Grünkörper waren aus Keramikmaterial der Firma Eggerding hergestellt, in einer Zylinderpresse verdichtet und anschließend bei FSK in Höhr-Grenzhausen bei 1400 °C gesintert



**Abbildung 3.2:**  
Je eine Keramikpille aus Ceroxid (links), Zirkoniumoxid (mitte) und Titandioxid (rechts). Zum Größenvergleich eine Ein-Euro-Münze.



**Abbildung 3.3:**  
SEPR-Keramikmaterial: Probe mit durch Platin verschmutzter Oberfläche (links), Probe mit polierter Oberfläche (mitte), unbearbeiteter Schotter (rechts). Zum Größenvergleich eine Ein-Euro-Münze.



Siliziumoxid, 0,23 % Aluminiumoxid und Spuren anderer Keramiken, darunter Eisen(III)oxid und Magnesiumoxid [32]. Die Keramikugeln wurden zunächst mit einer Diamantsäge mittig halbiert und anschließend eine der Halbkugeln auf die erwünschte Zylinderform geschliffen. Die übrigen Bearbeitungsschritte verliefen analog zu denen der Keramikpillen.

Proben aus SEPR Mischkeramik (Chromaluminiumoxid und Zirkoniumoxid) wurden aus zuvor noch nicht verwendetem SEPR-Schotter der Versuchsanlage Dorsten herausgeschliffen. Ober- und Unterseite wurden so geschliffen, dass sie parallel sind und einen Abstand von 5 mm haben, und wurden anschließend poliert. Eine Zylinderform konnte nur annähernd herausgeschliffen werden, da die Schotterstücke länglich geformt sind und bei kreisförmiger Grundfläche einen zu geringen Durchmesser gehabt hätten.

## 3.5 Keramikrohre für Abscheideuntersuchungen

### 3.5.1 Keramikrohre für Abscheidunguntersuchungen mit Materialkombinationen

Zur Herstellung von Keramikrohren für Keramikkombinationen wurde zunächst das Schlickergußverfahren verwendet. Es wurden Gipsformen mit den benötigten



**Abbildung 3.5:**  
Rohre für  
Keramikkom-  
binationen, zum  
Größenvergleich  
mit einer Zwei-  
Euro-Münze.



Maßen (Außendurchmesser der Rohre  $d_A \approx 40$  mm) hergestellt. In diese wurde dann der Keramikschlicker auf Wasserbasis gegossen, von dem sich ein Teil durch die hygroskopische Saugwirkung des Gipses auf der Innenseite des Gipsrohres anlagerte. Nach Abgießen des überschüssigen Schlickers wurde der Grünkörper getrocknet. Die Ablösung des Grünkörpers von der Gipsform führte jedoch oft zu dessen Zerstörung.

Daher wurde als Alternative die Beschichtung von Aluminiumoxidrohren in Angriff genommen. Hierzu wurde ein Degussit-Rohr AL23 der Firma Friatec (Außendurchmesser  $d_A = 40$  mm, Innendurchmesser  $d_I = 33$  mm [107]) in Stücke mit einer Höhe von  $H = 25$  mm geschnitten und die Schnittflächen glatt geschliffen. Für jede Keramik wurden vier Rohrstücke hergestellt. Verwendete Keramiken waren Aluminiumoxid (unbeschichtet), Ceroxid, Chromoxid, Magnesiumoxid und Zirkoniumoxid (8YSZ).

Für die Beschichtung der Rohrstücke wurden verschiedene Kombinationen von Lösungsmitteln und Bindern untersucht. Als Lösungsmittel wurden Ethanol und Wasser verwendet, als Binder Polyvinylalkohol (PVOH), Polyethylenglykol (PEG), Natriumsilikat (NaSi) und Polyvinylbutyral (PVB). Der Binder wurde dabei mit Heizplatte und Rührer im Lösungsmittel gelöst, bis die Lösung gesättigt war und kein Bindemittel mehr aufnehmen konnte, wobei PVB nur in Ethanol, in diesem gelöst dann allerdings auch in Wasser, lösbar war. Bei diesen Versuchen zeigte die Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel mit 5 % mit PVB gesättigtem Ethanol als Binder die besten Ergebnisse und wurde zur Herstellung aller Keramikrohre verwendet. PEG zeigte unzureichende Bindewirkung. Die Verwendung von PVOH führte zu einer schaumartigen, sehr spröden Beschichtung. Auf die Verwendung von Natriumsilikat wurde verzichtet, da es im Gegensatz zu den anderen Bindern nicht ausgebrannt wird, sondern in der Keramik verbleibt. Das verwendete PVB der Firma AppliChem hingegen verbrennt rückstandsfrei bei einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  [108].

Zur Beschichtung der Rohre wurde Keramikpulver von Alfa Aesar zunächst mit einem Mörser weiter zermahlen und dann mit Ethanol ein dickflüssiger Schlicker angerührt. Diesem wurde dann 5 % in Ethanol gelöstes PVB hinzugegeben. Die Keramikrohrstücke wurden für einige Minuten in den Schlicker getaucht, wobei sich eine dünne Schicht Schlicker auf dem Aluminiumoxidrohr ablagerte, und dann zum Trocknen entfernt. Nach einer Trockenphase von einer Stunde wurden die Keramikrohre in einem Kammerofen der Firma Prüfer bei einer Temperatur von  $1550^\circ\text{C}$  für 8 Stunden ausgebrannt.



**Abbildung 3.6:** Rohr für Emissionsspannung, hier beschichtet mit Chromoxid. Zum Größenvergleich mit einem Geodreieck und einer Ein-Euro-Münze.

#### 3.5.2 Keramikrohre für Abscheideuntersuchungen mit Emissionsspannungen

Für Messungen mit Einzelkeramiken und Emissionsspannungen wurden neue Keramikrohre angefertigt. Hierbei wurde wiederum ein AL23 Degussit-Rohr (Außendurchmesser  $d_A = 40$  mm, Innendurchmesser  $d_I = 33$  mm) mit einer Diamantsäge zerschnitten, diesmal zu einer Höhe von  $H = 145$  mm. Verwendete Keramiken waren erneut Aluminiumoxid (unbeschichtet), Ceroxid, Chromoxid und Magnesiumoxid. Zu jeder Keramik wurde ein Rohrstück erzeugt. Zur Herstellung des Schlickers und zur Beschichtung der Keramikrohre für Abscheideuntersuchungen mit Emissionsspannungen wurde die gleiche Methode angewendet wie zur Herstellung der Keramikrohre für Abscheideuntersuchungen mit Materialkombinationen. Um die Ausheizzeiten im Abscheideofen zu verkürzen, wurden die Rohre (einschließlich des unbeschichteten Aluminiumoxidrohres) diesmal für 20 Stunden bei einer Temperatur von  $1550^\circ\text{C}$  ausgebrannt. Zusätzlich wurde ein massives Zirkoniumoxidrohr (PSZ) und ein massives Siliziumcarbidrohr verwendet.



## 4 Experimentelle Untersuchungsmethoden

### 4.1 Elektrochemische Versuchseinrichtungen

#### 4.1.1 Durchführung der impedanzspektroskopischen Messungen

Für die Messungen der Impedanzspektren wurde ein Kammerofen der Firma Prüfer verwendet, der für Temperaturen bis zu 1600 °C ausgelegt war. Während der Messungen befanden sich die Keramiken in einem Kammerofen, welcher durch verschließbare Löcher in der Decke eine Kontaktierung ermöglichte. Durch diese Löcher wurden vier Aluminiumoxidrohre der Firma Friatec (Länge 50 cm, Durchmesser 9 mm) in den Ofen eingeführt. Durch vier Bohrungen mit einem Durchmesser von 1 mm längs durch die Rohre wurden Platindrähte von außen in den Ofen geführt. Am unteren Ende wurden die Aluminiumoxidrohre rechts und links angesägt, um die zwei Platindrähte (Durchmesser 0,25 mm) pro Aluminiumoxidrohr ohne Kurzschluss zwischen diesen seitwärts aus dem Aluminiumoxidrohr herauszuführen. Das Aluminiumoxidrohr konnte dadurch verwendet werden, um durch sein Gewicht die Keramikpillen und Elektroden zusammenzudrücken und damit den Kontakt zu verbessern.

Die Proben wurden im Ofen auf umgedrehten Aluminiumoxidziegeln positioniert, damit die Aluminiumoxidstäbe oben aus dem Ofen herausgeführt werden konnten. Im Falle von Messungen an Einzelkeramiken wurde die obere und die untere Kreisfläche der zylinderförmigen Keramikpillen kontaktiert. Wurden Messungen an Keramikkombinationen durchgeführt, so wurde die obere Kreisfläche der oberen Probe und die untere Kreisfläche der unteren Probe kontaktiert, während der Kontakt zwischen den Proben durch Aufeinanderliegen der polierten Oberflächen alleine hergestellt wurde, also ohne zusätzliche Platinpaste oder Platinnetze.

Zur Kontaktierung der Oberflächen wurde jeder Platindraht am Ende in ein grobes Platinnetz (Drahtdurchmesser 0,25 mm, Maschenweite 1 mm) eingeflochten, welches passend auf die Oberfläche der Proben zugeschnitten war. Die kontaktierten

Probenoberflächen wurden dünn mit Platinpaste benetzt. Die Platinpaste wurde aus Platinpulver der Firma W. C. Heraeus (Typ 100-03, Partikelgröße: 90 % zwischen  $9\text{ }\mu\text{m}$  und  $16\text{ }\mu\text{m}$  [109]) mit dem dazu gelieferten organischen Vehikel HVS424 als Lösungsmittel angefertigt. Zwischen das grobe Platinnetz und die mit Platinpaste benetzte Oberfläche wurde schließlich ein passend zugeschnittenes feines Platinnetz (Drahtdurchmesser  $0,1\text{ mm}$ , Maschenweite  $0,5\text{ mm}$ ) gelegt. Durch diese Vorgehensweise war die gesamte Probenoberfläche leitend kontaktiert und die Vergleichbarkeit der Messungen sichergestellt. Dabei wurde auf Erfahrungen von ZUEV und ESCOBAR zurückgegriffen, die diese Kontaktierungsweise nach umfangreichen Vorversuchen mit anderen Vorgehensweisen entwickelt hatten [94].

Die an der Oberseite der Aluminiumoxidrohre austretenden Platindrähte wurden in einer Metallbox an koaxiale LEMO-Stecker festgelötet. Dabei wurde der Platindraht mit der Seele verbunden und der Mantel isoliert (diese Konfiguration wird auch als „floating“ bezeichnet). Die beiden Anschlüsse jeder Kontaktbox wurden mit LEMO-Kabeln kontaktiert und diese zur Zugentlastung mit Kabelbindern an einem auf dem Ofen angebrachten Stahlrohrgestell befestigt. Die Zugentlastung schützte den ofenseitigen Aufbau mit den Keramikproben vor durch das Umstecken der Kabel zwischen den verschiedenen Messinstrumenten entstehenden Kräften, denn gleichzeitig zu den Impedanzspektroskopischen Messungen wurden auch die Messungen der Potentialdifferenzen (siehe Abschnitt 4.1.2) und der Bandlücken (siehe Abschnitt 4.1.3) sowie die parallelen Austrittsarbeitsmessungen (siehe Abschnitt 4.2.1) durchgeführt.

Bei impedanzspektroskopischen Messungen wurden die LEMO-Kabel über Adapter mit dem als Potentiostat verwendeten Solartron SI 1286 [110] verbunden. Dieser ermöglichte die Verwendung einer auf 1 Volt gehaltenen Messspannung auch bei hohen Impedanzen der Proben. Hierbei wurde auf die Zweipunktmessung zurückgegriffen, dass heißt die Strommessung erfolgte über dieselben Kontakte mit welchen die Spannung an die Proben angelegt wurden. Der Kontakt an der unteren Oberfläche wurde dabei zugleich als Gegenelektrode (auch kurz CE, für engl. counter electrode) zum Anlegen der Spannung und als Referenzelektrode 1 (RE1) zur Strommessung verwendet. Der Kontakt an der oberen Oberfläche wurde als Arbeitselektrode (WE, working electrode) und Referenzelektrode 2 (RE2) verwendet. Im Vergleich zur Vierpunktmessung bietet die Zweipunktmessung den Vorteil der besseren Kontaktierbarkeit über die gesamte Probenoberfläche. Als nachteilig für die Messgenauigkeit kann sich hingegen der Einfluss des Widerstandes der Zuleitungen erweisen, falls dieser ähnlich groß ist wie der Widerstand der

zu vermessenden Probe. Das war bei diesen Messungen nicht der Fall. Testmessungen bei Raumtemperatur ohne Probe, bei denen nur die Platinnetze aufeinander gedrückt wurden, zeigten je nach Probenstab Widerstände von  $1,5\ \Omega$  bis  $3,9\ \Omega$ . Auch bei den Messungen von ZUEV und ESCOBAR an vergleichbaren keramischen Systemen hatte sich kein Vorzug bei Vierpunktkontaktierung gezeigt [94].

Der als Potentiostat verwendete Solartron SI 1286 wiederum war mit einem Solartron SI 1260 [111] Frequenzanalysator verbunden. Dieser wurde zur Durchführung der eigentlichen impedanzspektroskopischen Messungen verwendet. Bei diesen Messungen wurde eine Wechselspannung von 1 Volt bei Frequenzen von 1 Hz bis 100 kHz angelegt. In diesem Frequenzspektrum zeigte der Messaufbau bei Testmessungen mit ohmschen Widerständen eine gute Messqualität mit Phasenverschiebungen zwischen Strom und Spannung von weniger als  $2^\circ$ . Der nicht-statistische Messfehler beträgt hierbei bis 1 %, im Bereich von  $0,1\ \Omega$  bis  $1\ \text{M}\Omega$  im gesamten verwendeten Frequenzbereich und von  $1\ \text{M}\Omega$  bis  $10\ \text{M}\Omega$  bei Frequenzen nicht höher als 10 kHz. Außerhalb dieses Bereiches kann der Fehler bis zu 10 % betragen. Für Messwerte im Messbereich von  $5\ \Omega$  bis  $100\ \text{k}\Omega$  bei Frequenzen nicht höher als 10 kHz beträgt der Messfehler allerdings nur 0,1 % und im Großteil des restlichen für die Messungen relevanten Messbereiches 0,2 % [111]. Auch weitere Testmessungen an verschiedenen Anordnungen von Widerständen und Kondensatoren bestätigten die korrekte Funktion der Messgeräte. Diese Testmessungen wurden sporadisch wiederholt und zeigten dabei stets keine Fehlfunktionen.

Es wurden 10 Frequenzen pro Frequenzdekade in logarithmischen Abständen gemessen. Für jeden Messwert betrug die Messdauer mindestens eine Sekunde und es wurden mindestens zehn Messwerte aufgenommen. Diese wurden anschließend zum Endmesswert gemittelt. Falls die Standardabweichung in dieser Mittelung größer als 1 % des Endmesswertes betrug, wurde die Messung fortgesetzt, bis die Standardabweichung auf diesen Wert gesunken war. Zur Durchführung der Messungen wurde die Software ZPlot 3.20 von Scribner verwendet, zur weiteren Bearbeitung wurde die Software ZView 3.2 verwendet.

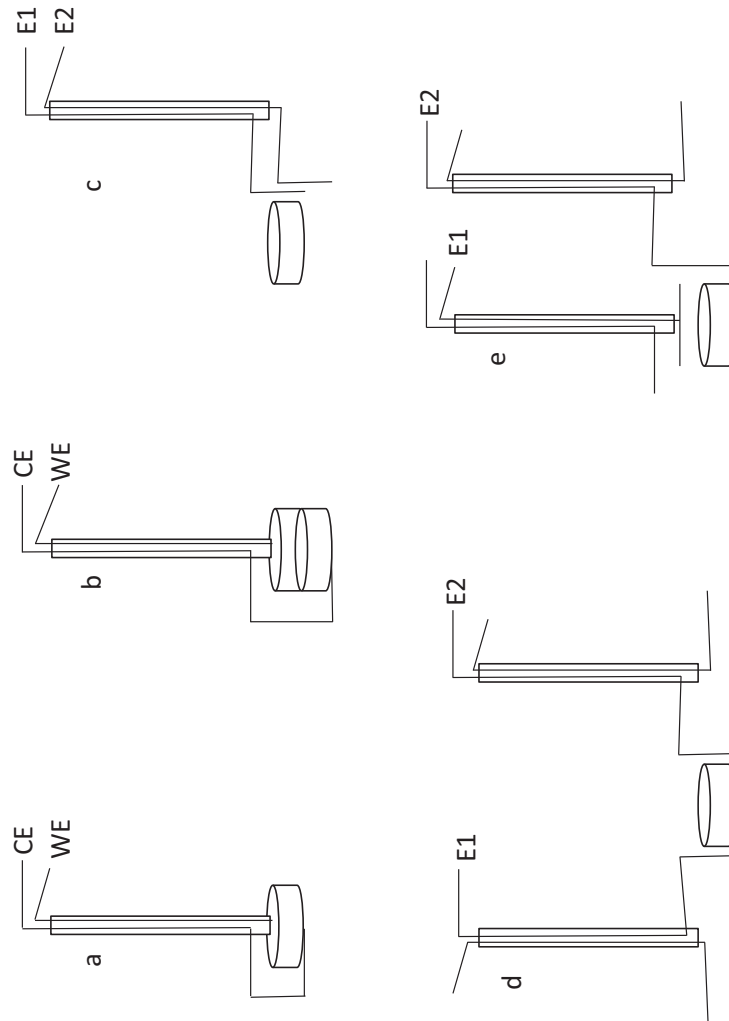
Messungen wurden bei Temperaturen von  $800\ ^\circ\text{C}$  bis  $1500\ ^\circ\text{C}$  in Schritten von  $100\ ^\circ\text{C}$  durchgeführt. Dabei wurde der Ofen nach Präparation der Proben zunächst auf  $800\ ^\circ\text{C}$  hochgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde diese für 30 Minuten gehalten, um eine gleichmäßige Wärmeverteilung im Inneren des Ofens sicherzustellen. Dann wurden alle Messungen bei der Temperatur von  $800\ ^\circ\text{C}$  durchgeführt. Anschließend wurde der Ofen in Schritten von  $100\ ^\circ\text{C}$  aufgeheizt und nach Stabilisierung der Temperatur auf dem neuen Niveau jeweils eine Mes-

sung durchgeführt. Bei hochohmigen Keramiken und Keramikcombinationen waren Messungen bei niedrigen Temperaturen manchmal nicht durchführbar, da der Strom nicht mehr messbar war. Auch eine Erhöhung der angelegten Spannung auf die maximal möglichen 3 Volt brachte in diesen Fällen keinen Erfolg.

Jeder Messzyklus wurde mit zwei Keramikcombinationen, kontaktiert über die Aluminiumoxidstäbe 1 und 2 (siehe Abbildung 4.1 a), sowie einer Einzelkeramik, kontaktiert mit dem Probestab 3 (siehe Abbildung 4.1 b), durchgeführt. Mit den Probestäben 1, 2 und 3 wurden dabei die Impedanzspektren vermessen, mit den Probestäben 1 und 2 wurden zusätzlich die Potentialdifferenzen zwischen den Keramiken der jeweiligen Keramikcombinationen vermessen (siehe Abschnitt 4.1.2) und mit dem Probestab 3 wurde die Bandlücke der Einzelkeramik (siehe Abschnitt 4.1.3) vermessen. Die Probestäbe 1, 2 und 3 ruhten dabei auf den jeweiligen Keramiken. Die Kontaktierung der Keramikcombination Aluminiumoxid/Chromoxid wird in Abbildung 4.2 gezeigt. Zusätzlich wurden mit Probestab 4 die parallelen Messungen der Austrittsarbeitsmessung der Einzelkeramik (siehe Abschnitt 4.2.1) durchgeführt.

Während der Aufnahme eines Impedanzspektrums, die etwa drei Minuten pro Probe dauerten, wurde die Heizung des Ofens abgeschaltet, da diese die Messungen stark verfälschte. Nach der Messung einer Probe sank die Temperatur im Ofen um einige Grad Celsius (abhängig von der Starttemperatur zwischen 5 °C und 10 °C). Normalerweise wurden die Impedanzspektren beginnend bei der höchsten Frequenz vermessen. Um den Einfluss des Temperaturabfalls zu überprüfen wurden einzelne Messungen auch wiederholt, dann aber beginnend bei der niedrigsten Frequenz. Innerhalb der Messgenauigkeit gab es zwischen diesen Messungen keine Unterschiede, womit der Einfluss des Temperaturabfalls vernachlässigbar ist.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle ist die elektrische Leitung innerhalb eines Stabes. Bei einer Testmessung ohne kontaktierte Probe zeigte sich, dass es bei einer Temperatur von 1300 °C zu einer Leitung mit einem Widerstand von ungefähr 100 k $\Omega$  durch die Kontaktierung des Aluminiumoxidrohres durch die Platindrähte kommt. Dieser Wert ist allerdings deutlich kleiner als die üblichen gemessenen Widerstände bei dieser Temperatur, mit der nennenswerten Ausnahme von Magnesiumoxid, welches bei dieser Temperatur einen Widerstand von 62,9 k $\Omega$  zeigte. Das deutlich unterschiedliche Impedanzspektrum von Magnesiumoxid im Vergleich zum Impedanzspektrum von Aluminiumoxid zeigt aber, dass selbst bei dieser Messung noch klare Aussagen über die Eigenschaften der gemessenen Probe gemacht werden konnten. Für andere Keramiken und Keramikcombinationen ist der Effekt



**Abbildung 4.1:** Aufbauten zur Impedanzspektroskopie. **a:** Impedanzspektroskopie an Einzelprobe, **b:** Impedanzspektroskopie und Potentialdifferenzmessung an Keramikkomposition, **c:** parallele Austrittsarbeitsmessung, **d:** passive Austrittsarbeitsmessung, **e:** spannungsunterstützte Austrittsarbeitsmessung.





**Abbildung 4.2:** Kontaktierung der Keramikkompositionen am Beispiel von Aluminiumoxid/Chromoxid.

deutlich geringer. So ist die Keramikkomposition Magnesiumoxid/Aluminiumoxid im Vergleich hierzu ungefähr dreimal leitfähiger. Bei einer Temperatur von 1500 °C liegt die Innenleitung im Aluminiumoxidstab bei ungefähr 7 k $\Omega$ , im Vergleich zu 5,69 k $\Omega$  bei Magnesiumoxid und 2,24 k $\Omega$  bei der Keramikkomposition Magnesiumoxid/Aluminiumoxid.

#### 4.1.2 Durchführung der Potentialdifferenzmessungen

Potentialdifferenzen wurden im gleichen Messzyklus wie die Impedanzspektren vermessen. Dabei wurden über einen passenden Adapter die beiden Kontakte einer Keramikkomposition mit einem Digitalmultimeter EM393 verbunden, mit welchem direkt die Gleichspannungsdifferenz zwischen den Kontakten abgelesen wurde. Die Angabe ist dabei mit einem Fehler von 0,5 % behaftet [112]. Die Messung wurde nicht gleichzeitig mit einer Heizphase des Ofens oder der Aufnahme eines Impedanzspektrums aufgenommen, da diese Einflüsse die Messung deutlich störten. Die Messungen wurden für beide Keramikkompositionen bei jeder Temperatur zwischen 800 °C und 1500 °C in 100 °C Schritten durchgeführt. Die obere Keramikoberfläche wurde dabei mit dem positiven Pol des Messgerätes verbunden.

### 4.1.3 Durchführung der Bandlückenmessungen

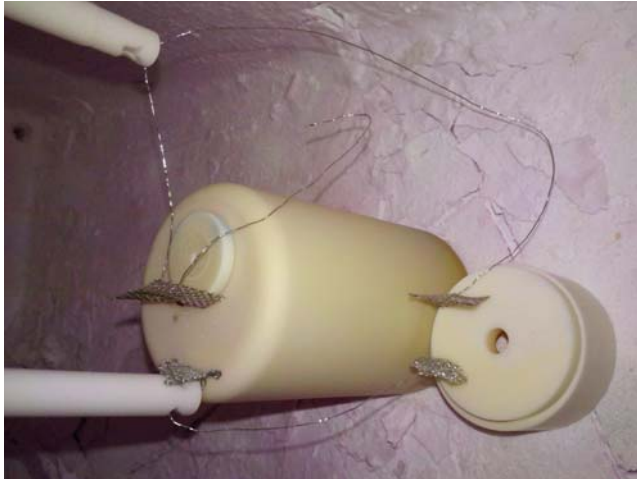
Die Bandlücken wurden im gleichen Messzyklus wie die Impedanzspektren vermessen. Für jede Temperatur in 100 °C Schritten zwischen 800 °C und 1500 °C wurde diese Messung für jede Keramik durchgeführt. Bei einer solchen Messung wurde der Ofen um 20 °C über die eigentliche Messtemperatur  $T_0$  aufgeheizt und der ohmsche Widerstand der Keramik im Intervall  $[T_0-15\text{ °C}, T_0+15\text{ °C}]$  in 5 °C-Schritten gemessen. Der Fehler auf die Messwerte beträgt dabei in der Regel 0,8 %, bei Werten unter 200  $\Omega$  hingegen 1,0 % und bei Werten über 2 M $\Omega$  1,2 % [112]. Die Messwerte wurden anschließend mit dem Computerprogramm gnuplot an Formel 2.4 (siehe Seite 18) angepasst. Gnuplot gibt dabei einen mit minimalem Fehler angepassten Wert für die Bandlücke und einen aus der Anpassung folgenden Wert für den Fehler aus. Dieser Fehler wurde für die weitere Auswertung verwendet.

## 4.2 Versuchseinrichtungen zur Messung der Austrittsarbeiten

### 4.2.1 Parallele Messung der Austrittsarbeit

Parallel zur Messung der Bandlücken, Potentialdifferenzen und Impedanzspektren wurde auch die Austrittsarbeit der Keramiken mit der Methode der parallelen Messung ermittelt. Diese ist in Abbildung 4.1 c schematisch dargestellt. An die durch Aluminiumoxidrohr 3 kontaktierte Einzelkeramik wurden die zwei Platindrähte aus Aluminiumoxidrohr 4 seitlich an die Einzelkeramik herangeführt und auf einem eigenen Aluminiumoxidrohr mit einem Aluminiumoxidrohr fixiert. Der Abstand zwischen den Drähten betrug dabei ungefähr 5 mm, der Abstand zwischen Drähten und Probe ungefähr 2 mm. Nun wurde die temperaturabhängige Veränderung der Leitfähigkeit zwischen den Platindrähten vermessen, indem der Widerstand zwischen den Drähten mit dem Multimeter bestimmt wurde. Dazu wurde der Ofen um 20 °C über die eigentliche Messtemperatur  $T_0$  aufgeheizt und der ohmsche Widerstand zwischen den Platindrähten im Intervall  $[T_0-15\text{ °C}, T_0+15\text{ °C}]$  in 5 °C-Schritten gemessen. Über den Ansatz

$$R^{-1} \sim \sigma \sim n \sim I \sim j, \quad (4.1)$$



**Abbildung 4.3:** Messplätze für passive Messung der Austrittsarbeit, ohne Proben. Unten sind die Platinnetze noch nicht fixiert.

wurde der gemessene Widerstand  $R$  zwischen den Platinnetzen mit der Richardsonstromdichte  $j$  in Beziehung gesetzt. Der Ansatz besagt, dass der Kehrwert  $R^{-1}$  des gemessenen Widerstandes  $R$  proportional zur Leitfähigkeit  $\sigma$  der Luft ist. Die Leitfähigkeit  $\sigma$  wiederum wird als proportional zur Ladungsträgerdichte  $n$  der Luft angenommen. Diese wiederum wird als proportional zum aus der Keramik austretenden thermoionischen Strom  $I$  angenommen. Da nur die Temperaturveränderlichkeit zur Bestimmung der Austrittsarbeit genutzt werden und die Proben dimensionen als konstant angenommen werden können, ist der thermoionische Strom  $I$  proportional zur durch die Richardsongleichung (siehe Gleichung 2.13 auf Seite 22) beschriebenen Richardsonstromdichte  $j$ . Aus der Richardsongleichung wurde die erwartete Temperaturabhängigkeit des gemessenen Widerstandes abgelesen und die Austrittsarbeit mit dem Programm gnuplot angepasst.

Die elektrische Leitung innerhalb der Stäbe ist eine mögliche Fehlerquelle bei dieser Messanordnung. Typische gemessene Widerstände bei  $1300^\circ\text{C}$  lagen bei ungefähr  $40\text{ k}\Omega$  (z.V. ca.  $100\text{ k}\Omega$  durch Leitung im Stab alleine) und bei  $5\text{ k}\Omega$  bei  $1500^\circ\text{C}$  (z.V. ca.  $7\text{ k}\Omega$  durch Leitung im Stab alleine). Daher wurde die parallele Messmethode zur passiven und zur spannungsunterstützten Messmethode weiterentwickelt.

### 4.2.2 Passive Messung der Austrittsarbeit

Der Aufbau für die passive Messung der Austrittsarbeit (Abbildung 4.1 d) ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Wie in der parallelen Messung wurde die Austrittsarbeit über die Bestimmung der Leitfähigkeit zwischen den kontaktlosen Elektroden bestimmt. Im Passivaufbau wurden jedoch Platindrähte von zwei verschiedenen Aluminiumoxidstäben für eine Probe verwendet. Die Platindrähte wurden in grobe Platinnetze eingeflochten und diese in einem Abstand von ca. 2 mm seitlich an die zu messende Probe herangeführt. Wiederum wurde der Ofen um 20 °C über die eigentliche Messtemperatur  $T_0$  aufgeheizt und der ohmsche Widerstand zwischen den Platindrähten im Intervall  $[T_0-15^\circ\text{C}, T_0+15^\circ\text{C}]$  in 5 °C-Schritten mit dem Multimeter gemessen.

Problematisch an der passiven Messmethode war die Befestigung der Platinnetze. Diese wurden so positioniert, dass sie unter einer leichten, von der Probe weg weisenden Zugbelastung standen. Ihre Position wurde dann mit einem kleinen Aluminiumoxidstück fixiert, welches auf der probenabgewandten Seite des Platinnetzes positioniert wurde. Nach Durchführung der Messung und Abkühlen des Ofens zeigte sich aber manchmal eine Verschiebung des Netzes. Da nicht klar ist zu welchem Zeitpunkt diese erfolgt ist wurde die Messung dann verworfen. Ein weiteres mögliches Problem ist die noch immer bestehende Möglichkeit einer leitenden Verbindung über den Aluminiumoxidtiegelboden. Die passive Messmethode wurde daher zur spannungsunterstützten Methode weiterentwickelt.

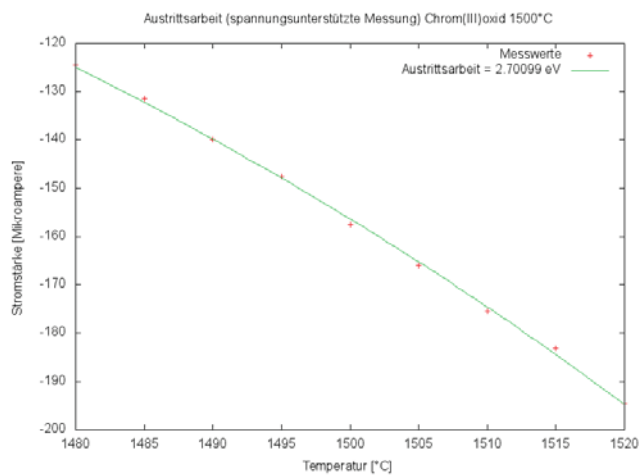
### 4.2.3 Spannungsunterstützte Messung der Austrittsarbeit

Der Aufbau für die spannungsunterstützte Messmethode (Abbildung 4.1 e) ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Hierbei wurde die zu vermessende Probe wiederum mit zwei Platindrähten aus zwei verschiedenen Aluminiumoxidrohren ohne direkten Kontakt zwischen den Elektroden vermessen. Die Platindrähte wurden in grobe Platinnetze eingeflochten. Eines der Platinnetze befand sich dabei in einer fixierten Position mit festem Abstand oberhalb der Probe, welche auf dem zweiten Platinnetz lag. Der Abstand zwischen den beiden Platinnetzen betrug 10 mm, der Abstand zwischen oberem Platinnetz und der Keramikprobenoberfläche betrug damit 5 mm.

Zwischen den beiden Platindrähten wurde nun eine Spannung von 3 Volt angelegt, wobei die positive Polung an dem oberen Platinnetz anlag, um die austretenden



**Abbildung 4.4:** Messplatz für spannungsunterstützte Messung der Austrittsarbeit mit einer Ceroxidprobe.



**Abbildung 4.5:** Kurvenanpassung mit gnuplot. Rote Kreuze sind die Messwerte für die spannungsunterstützte Messung an Chromoxid bei 1500 °C, die grüne Kurve ist die angepasste Kurve zur Austrittsarbeit von 2,7 eV.

Elektronen abzuziehen. Das Multimeter wurde in Serie geschaltet und zur direkten Messung des Richardsonstroms verwendet. Der Ofen wurde für die Messung um  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  über die eigentliche Messtemperatur  $T_0$  aufgeheizt und der Strom zwischen den Platindrähten im Intervall  $[T_0-20\text{ }^{\circ}\text{C}, T_0+20\text{ }^{\circ}\text{C}]$  in  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Schritten mit dem Multimeter gemessen. Der Messfehler betrug dabei 1 % [112].

Die Messwerte wurden anschließend mit dem Programm gnuplot direkt an die Richardsongleichung (siehe Gleichung 2.13 auf Seite 22) mit der Korrektur für die Austrittsarbeit bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes nach Gleichung 2.15 (siehe Seite 23) angepasst. Eine solche Kurvenanpassung ist am Beispiel von Chromoxid bei  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Abbildung 4.5 zu sehen. Gnuplot gibt dabei einen mit minimalem Fehler angepassten Wert für die Bandlücke und einen aus der Anpassung folgenden Wert für den Fehler aus. Dieser Fehler wurde für die weitere Auswertung verwendet.

### 4.3 Versuchseinrichtungen für Abscheidemessungen

#### 4.3.1 Zusammenarbeit mit Projektpartnern

Die vorliegende Arbeit ist Teil des AiF-Projekts 275 ZN. An dem Projekt sind ebenfalls das Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) und das Institut für Energie- und Umwelttechnik e.V. (IUTA) beteiligt. Die Abscheidemessungen bauen auf den Vorarbeiten von Frau Dr.-Ing. Kerstin Reuter-Hack (KIT) auf und wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr.-Ing. Jörg Meyer (KIT) und Herrn Matthias Herb (KIT) durchgeführt. Die Abscheideversuche mit der Materialkombination Zirkoniumoxid/Aluminiumoxid wurden dabei von Herrn Doktor Meyer durchgeführt. Die Abscheidemessungen mit Emissionsspannungen (außer unbeschichtetes Aluminiumoxid) wurden von Herrn Matthias Herb durchgeführt.

#### 4.3.2 Grundaufbau für Abscheidemessungen

Der Gesamtaufbau zur Durchführung von Abscheideversuchen an Einzelkeramiken und Keramikkombinationen ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Er ist in die Bereiche der Partikelgenerierung, der Partikelklassifizierung, der Partikelabscheidung, der Partikelzählung und der Ladungsbestimmung einteilbar.

Von oben links beginnend gehörten die Stickstoffflasche (mit Druckminderer, Rotameter und Pufferbehälter), das TTIP-Bad, und der Partikelofen zur Partikelgenerierung. Diese wird im Unterabschnitt 4.3.3.1 genauer beschrieben. In diesem Bereich des Aufbaus wurden die Titandioxidpartikel hergestellt, deren Abscheidung und Aufladung später gemessen wurde.

Die Strahlenquelle, der als DMA (von engl. Differential Mobility Analyzer) bezeichnete elektrostatische Differentialmobilitätsklassierer (mit Düse, Pumpe, Ausgleichsbehälter und Filter), und der umgehbare Pufferbehälter bildeten zusammen die Partikelklassierung. In diesem Teil des Aufbaus wurden die Titandioxidpartikel passender Größe (Durchmesser 150 nm) ausgewählt und für die Messung zwischengespeichert. Die Partikelklassierung wird in Unterabschnitt 4.3.3.2 beschrieben.

In dem auch als Hochtemperatur-Ofen bezeichneten Abscheideofen erfolgte die Partikelabscheidung. In diesen Ofen wurden die rohrförmigen Einzelkeramiken oder Keramikkombinationen eingebracht. Das Aerosol mit den klassierten Titandioxidpartikeln strömte an diesen im unteren Teil des Abscheideofens vorbei und konnte dann im oberen Teil des Ofens durch elektrische Felder abgeschieden werden. Der Abscheideofen wird in Unterabschnitt 4.3.3.3 genauer beschrieben.

Außerdem wurden Teile des Aerosols vor und nach dem Durchgang durch den Abscheideofen auf ihre Partikelkonzentration hin untersucht. Dazu wurden sie sogenannten Kondensationspartikelzählern (auch CPC genannt, von engl. Condensation Particle Counter) zugeführt. Dieser als Partikelzählung bezeichnete Teil des Aufbaus wird in Unterabschnitt 4.3.3.4 näher beschrieben.

Schließlich wurde noch ein Teil des Aerosols zur Bestimmung der Aufladung der nicht abgeschiedenen Partikel verwendet. Dazu wurde es einem als FCE (von engl. Faraday Cup Electrometer) bezeichneten Elektrometer zugeführt. Dieser als Ladungsbestimmung bezeichnete Teil des Aufbaus wird in Unterabschnitt 4.3.3.5 genauer beschrieben.

### **4.3.3 Grundelemente der Versuchsaufbauten für Abscheidemessungen**

#### **4.3.3.1 Partikelgenerierung**

Zur Partikelgenerierung wurde Stickstoffgas verwendet, dessen Flussrate durch ein Druckminderungsventil und ein Rotameter reguliert wurde. Die Flussrate wurde

### 4.3 Versuchseinrichtungen für Abscheidemessungen

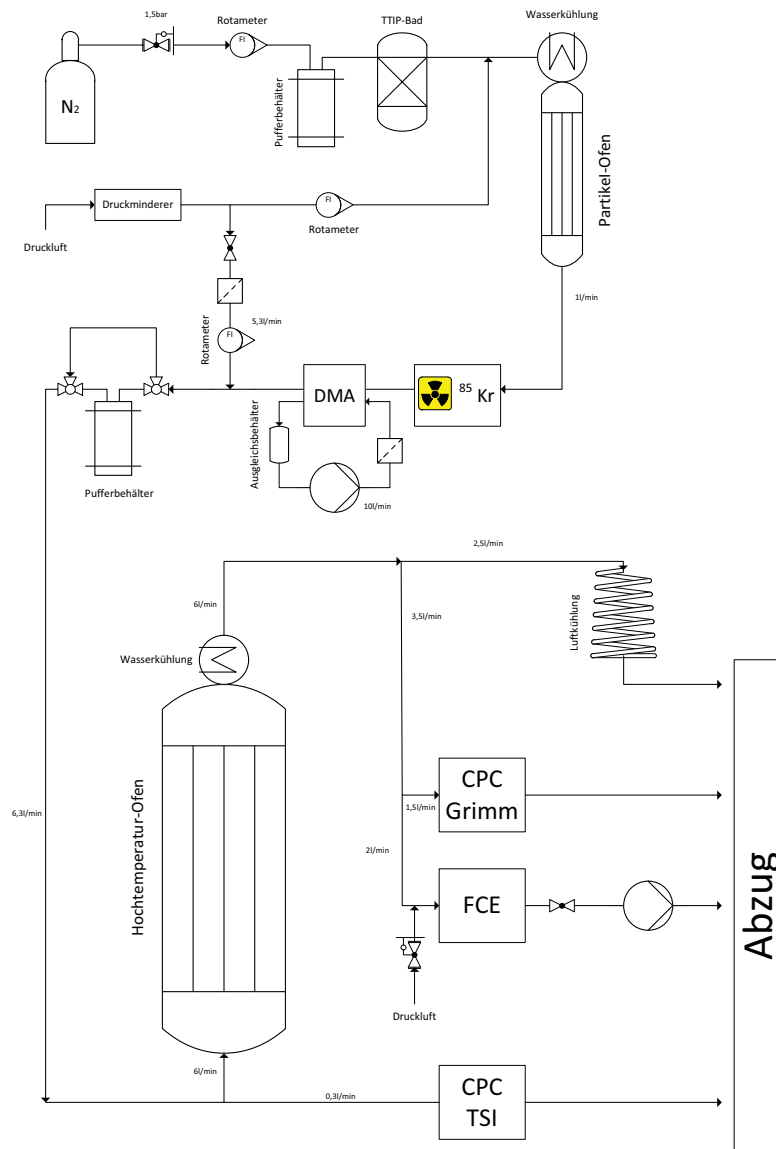


Abbildung 4.6: Gesamtübersicht des Partikelabscheideaufbaus (aus [113]).



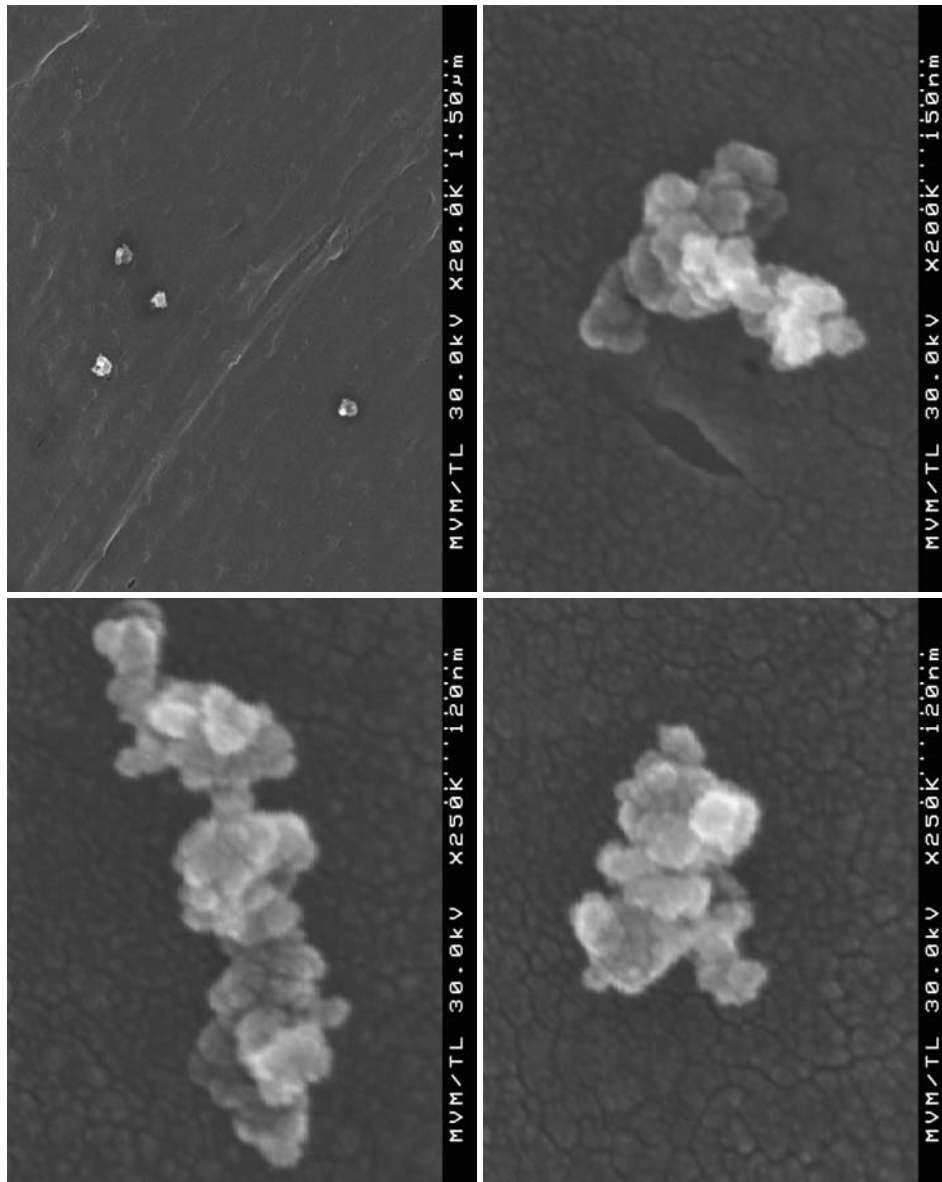
dabei den Bedürfnissen an die Partikelkonzentration angepasst. Nach dem Durchgang durch das TTIP-Bad wurde durch ein Rotameter regulierte partikelfreie Druckluft zugemischt, so dass dem Partikelofen Aerosol mit einer Flussrate von  $1\text{ l/min}$  zugeführt wurde. Wurden zu wenige oder zu viele Partikel erzeugt, so wurde das Verhältnis von Stickstoffflussrate und zugemischter Druckluft entsprechend variiert, um eine schnelle Änderung der Partikelgenerierungsrate herbeizuführen. Übliche Mischungsverhältnisse lagen im Bereich von  $0,1 - 0,31\text{ l/min}$  für den Stickstoff und entsprechend  $0,7 - 0,91\text{ l/min}$  Druckluft. Die Flussraten im gesamten Aufbau wurden vor jeder Messung mit Bubbleflow-Messgeräten überprüft.

Ein langfristiger Abfall oder Anstieg der Partikelerzeugung wurde hingegen durch eine Veränderung der Temperatur des TTIP-Bades ausgeglichen. Das TTIP-Bad wurde bei Temperaturen zwischen  $40\text{ °C}$  und  $50\text{ °C}$  betrieben, wobei eine Erhöhung der Temperatur einen Anstieg der Partikelerzeugung über einen Zeitraum von mehreren Stunden bewirkte. Eine Erniedrigung der Temperatur bewirkte entsprechend einen langsamen Abfall der Partikelerzeugung.

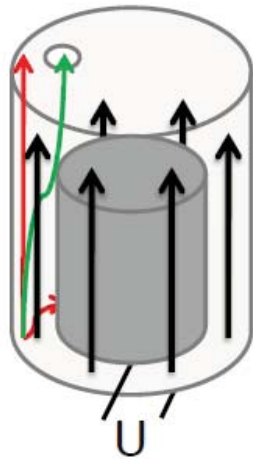
Titanisopropoxid (TTIP) ist ein chemischer Präkursor, welcher bei Temperaturen von  $500\text{ °C}$  in Titandioxid und organische Reste zerfällt, welche mit dem Sauerstoff aus der Druckluftzumischung vollständig zu Wasser und Kohlendioxid verbrennen. Um das Stickstoffgas mit TTIP zu sättigen, wurde es mit einem Rohr in das flüssige TTIP geleitet und das in Blasenform aufsteigende, TTIP-gesättigte Stickstoffgas aufgefangen und weitergeleitet.

Nach Zugabe der Druckluftzumischung wurde das Aerosol mit einer Flussrate von  $1\text{ l/min}$  in den Partikelofen geleitet. Dieser wurde bei einer Temperatur von  $500\text{ °C}$  betrieben. Bei dieser Temperatur bilden sich Titandioxidpartikel mit einer Größenverteilung, deren Maximum etwas unter  $150\text{ nm}$  liegt. Eine solche Partikelgrößenverteilung ist optimal für die Klassierung auf  $150\text{ nm}$  geeignet.

Bild 4.7 zeigt TEM-Aufnahmen der in der Partikelgenerierung erzeugten Titandioxidpartikel nach der Klassierung auf einen Durchmesser von  $150\text{ nm}$ . Die Agglomeration fand hierbei vermutlich beim Absenken der Temperatur nach der Entnahme aus dem Aerosol statt. Die Größe der erkennbaren, nahezu kugelförmigen Einzelpartikel stimmt mit der Klassierung auf  $150\text{ nm}$  gut überein [113].



**Abbildung 4.7:** TEM-Aufnahmen von Titandioxidpartikeln nach der Größenklassierung auf 150 nm Partikeldurchmesser in verschiedenen Vergrößerungen (aus [113]).



**Abbildung 4.8:** Funktionsweise eines elektrostatischen Differentialmobilitätsklassierers (engl.: differential mobility analyzer, kurz DMA oder ‚Klassierer‘).

#### 4.3.3.2 Partikelklassierung

Um mit vorher am KIT durchgeführten Messungen vergleichbare Ergebnisse zu erhalten und eine Modellierung in Simulationsrechnungen durch den AiF-Projektpartner IUTA zu ermöglichen, wurden die Partikel auf eine Größe von 150 nm klassiert. Dabei wurden die Partikel durch Bestrahlung mit einer Krypton-85-Quelle aufgeladen. Die Betastrahlen schlugen dabei Elektronen aus den Partikeln und erzeugen eine Aufladung der Partikel, die einer Boltzmann-Ladungsverteilung folgt. Diese ist insgesamt neutral, wobei die meisten Partikel neutral bleiben und die meisten geladenen Partikel entweder eine positive oder eine negative Elementarladung tragen [114].

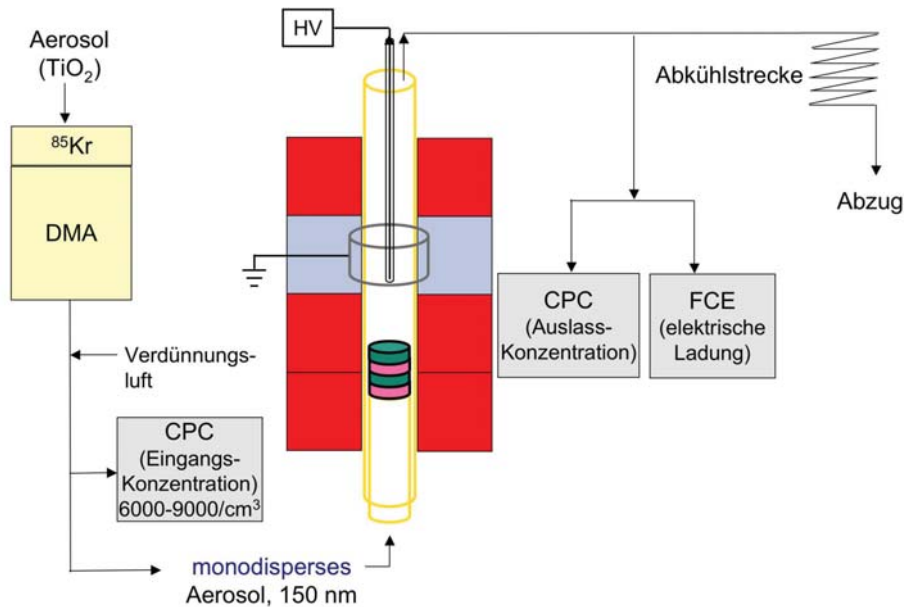
Das Aerosol wurde nach der Bestrahlung mit einem elektrostatischen Differentialmobilitätsklassierer (kurz DMA) klassiert. Die Funktionsweise eines DMA wurde zuerst beschrieben von LIU et.al. [115] und ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Ein laminarer Umluftstrom („sheath air“, in der Abbildung durch schwarze Pfeile dargestellt) wird im Inneren des DMA erzeugt. Hierzu wurde eine Umwälzpumpe mit kritischer Düse verwendet, welche den Umluftstrom auf  $10 \text{ l/min}$  festlegte. Ein Ausgleichsbehälter schützte die anderen Bauteile im Aufbau dabei vor Druckstößen durch die Umwälzpumpe. Nicht klassierte Partikel wurden in einem Partikelfilter vor dem Ausgleichsbehälter abgeschieden. Im durch die Umwälzpumpe erzeugten laminaren Umluftstrom wird nun das zu klassierende Aerosol hinzugegeben.

Es wird durch den Umluftstrom mitgetragen. Die elektrisch geladenen Partikel werden durch Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen dem Innenzylinder und dem Außenzylinder abgelenkt. Die Ablenkung ist proportional zur angelegten Spannung und zum Quotienten aus Partikelladung und Partikelmasse. Partikel mit dem falschen Ladungsvorzeichen werden zur Außenwand abgelenkt, ungeladene Partikel fliegen unverändert mit der Umluft weiter geradeaus. Zu leichte Partikel werden zu stark und zu schwere Partikel zu schwach abgelenkt (rote Pfeile in der Abbildung). Bei passend gewählter Spannung werden nur Partikel mit dem passenden Ladung-zu-Masse-Quotienten abgelenkt. Da die Boltzmann-Ladungsverteilung kaum mehrfach geladene Teilchen aufweist und die Partikelgrößenverteilung für schwerere Partikel stark abfällt (daher ist es nützlich, das Maximum der Verteilung etwas unterhalb der gewünschten Partikelgröße einzustellen) finden sich praktisch keine Partikel mit doppelter oder mehrfacher Masse in der Verteilung der klassierten Partikel.

Bei Versuchsmessungen konnte kein Unterschied zwischen einfach positiv geladenen, einfach negativ geladenen oder anschließend durch eine weitere Krypton-85-Quelle neutralisierten Partikeln gemessen werden. Der Ladungszustand der Teilchen wurde also durch die Aufladungsvorgänge im Abscheideofen dominiert. Die Messungen wurden daher mit einer Klassierspannung von 4,75 kV (diese entspricht beim verwendeten Klassierer und Umluftstrom einer Partikelgröße von 150 nm) und ohne nachfolgende Neutralisation durchgeführt.

##### 4.3.3.3 Partikelabscheidung im Abscheideofen

Bei dem Abscheideofen handelte es sich um einen Vierzonen-Hochtemperaturofen der Firma Prüfer, in dem Temperaturen bis zu 1600 °C eingestellt werden konnten. Der Ofen und seine Einbindung in den Gesamtaufbau bei der Messung an Keramikkombinationen ist schematisch in Abbildung 4.9 dargestellt. Der Ofen bestand aus vier Zonen, von denen die zweite von oben nicht beheizt war, um Platz für eine rohrförmige Siliziumcarbid-Ringelektrode mit einem Innendurchmesser von 89 mm zu schaffen. Sie ruhte auf zwei Zirkoniumoxidstäben, welche von außen durch zwei eingeschobene Platindrähte kontaktierbar waren. Bei Temperaturen von 900 °C und mehr war zwischen den beiden Platindrähten (also durch die Zirkoniumoxidrohre und die Ringelektrode) eine leitfähige Verbindung vorhanden. Diese Ringelektrode wurde geerdet und als Gegenpol für die obere Zirkoniumoxid-Zentralelektrode mit einem Außendurchmesser von 6 mm verwendet. An diese



**Abbildung 4.9:** Partikelabscheideaufbau für Keramikkombinationen (aus [113]). Die untere Zentralelektrode zur Erzeugung des Emissionsfeldes ist noch nicht eingebaut.

konnten Spannungen von bis zu  $\pm 10\text{ kV}$  (dies entspricht einer durchschnittlichen Feldstärke von ungefähr  $2,41\text{ kV/cm}$ ) angelegt werden, die als Abscheidefeld für die Titandioxidpartikel genutzt wurden. Die obere Zentralelektrode wurde dabei als positiver Pol definiert.

Bei einer Messung wurde nun das Aerosol von unten in den Ofen eingeleitet. Es strömte dann an den Keramikombinationen vorbei, welche die Partikel durch die Thermoemission von Elektronen ähnlich wie im Partikelabscheider in Dorsten aufladen sollten. Schließlich konnten die so aufgeladenen Partikel dann im Abscheidefeld zwischen der oberen Zentralelektrode und der Ringelektrode abgeschieden werden. Dabei ist natürlich zu beachten, dass auch die Ofenrohre und sonstigen Einbauten und auch die Partikel selber Elektronen emittieren. Gemessen werden kann daher nur der zusätzliche Effekt durch die Keramikproben.

Bei der Modifizierung des Aufbaus zur Vermessung von Einzelkeramiken wurden hauptsächlich Veränderungen am Abscheideofen vorgenommen. Diese sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Zusätzlich zur oberen Zentralelektrode wurde dem Aufbau nun eine untere Zentralelektrode hinzugefügt, welche ebenfalls aus Zirkoniumoxid (PSZ) bestand und einen Außendurchmesser von 6 mm hatte. Als geerdete Gegenelektrode sollte die Einzelkeramik selber dienen, die hierzu über eine Zirkoniumoxidring (PSZ) kontaktiert wurde, der wiederum kreisförmig angesägt worden war, um durch einen von unten zugeführten Platindraht kontaktiert zu werden. Der Platindraht wurde dabei zwischen dem Ofenrohr und dem Arbeitsrohr durch ein dünnes Aluminiumoxidröhrchen geschützt, in den Ofen geführt. Mit einem Netzteil konnten nun Spannungen von  $\pm 30$  V (das entspricht einer mittleren Feldstärke von  $18,5 \text{ V/cm}$ ) zwischen der Keramik und der unteren Zentralelektrode angelegt werden, um die Elektronenemission so zu beeinflussen, wobei die untere Zentralelektrode als positiver Pol definiert wurde.

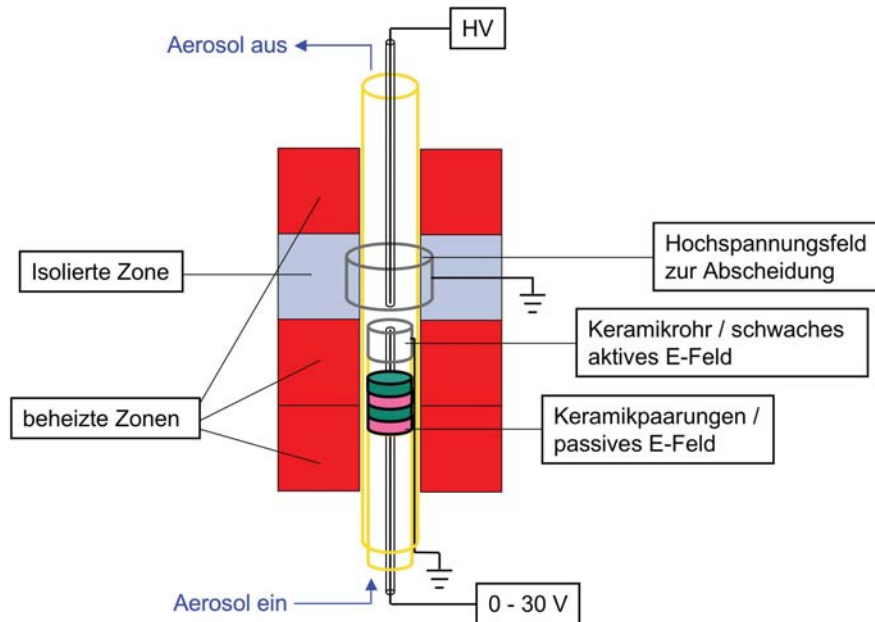
Die Zentrierung beider durch Justiereinrichtungen gehaltenen Zentralelektroden gleichzeitig erwies sich als problematisch. Bei entfernter unterer Zentralelektrode ist die obere Zentralelektrode verhältnismäßig einfach zu zentrieren. Zur Zentrierung der unteren Zentralelektrode wurde nun ein vom KIT entwickeltes Verfahren eingesetzt, bei dem ein Laserpointer am unteren Ende der unteren Zentralelektrode parallel ausgerichtet und dann permanent festgeklebt wurde. Durch zwei mit Schrauben verschließbare Löcher an den die Zentralelektroden haltenden Flanschen konnte der Laserstrahl nun nur dann durch die obere Öffnung austreten, wenn die untere Zentralelektrode zentriert war [113].

Ofenrohr und Arbeitsrohr bestehen aus Degussit AL23 von Friatec. Dabei handelt es sich um reines Aluminiumoxid [107]. Die Zentralelektroden bestehen aus FZY von Friatec. Dabei handelt es sich um Zirkoniumoxid, welches mit 5 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  teilstabilisiert wurde [103]. Dieses wird auch als PSZ (engl. partially stabilized zirconia) bezeichnet.

Die exakten Maße des Ofens und seiner Einbauten in Millimetern sind in Abbildung 4.11 (mit Keramikkombinationen) und Abbildung 4.12 (mit Einzelkeramiken) angegeben.

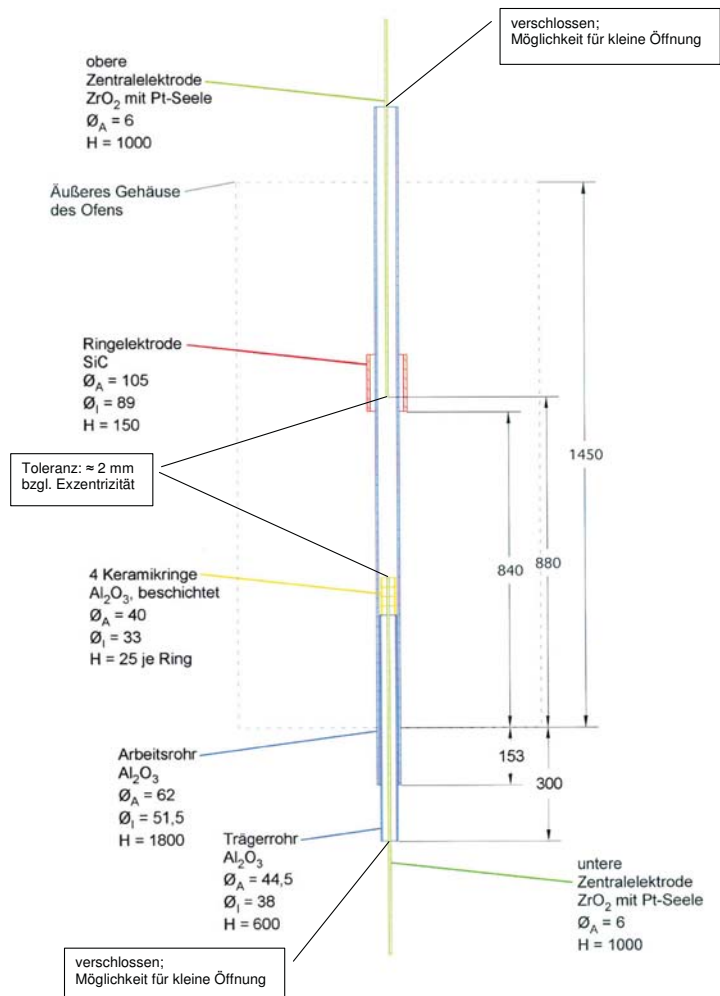
##### 4.3.3.4 Partikelzählung

Zur Bestimmung der Partikelzahl wurden sogenannte Kondensationspartikelzähler (kurz CPC, von engl. Condensation Particle Counter) verwendet. Die Funkti-



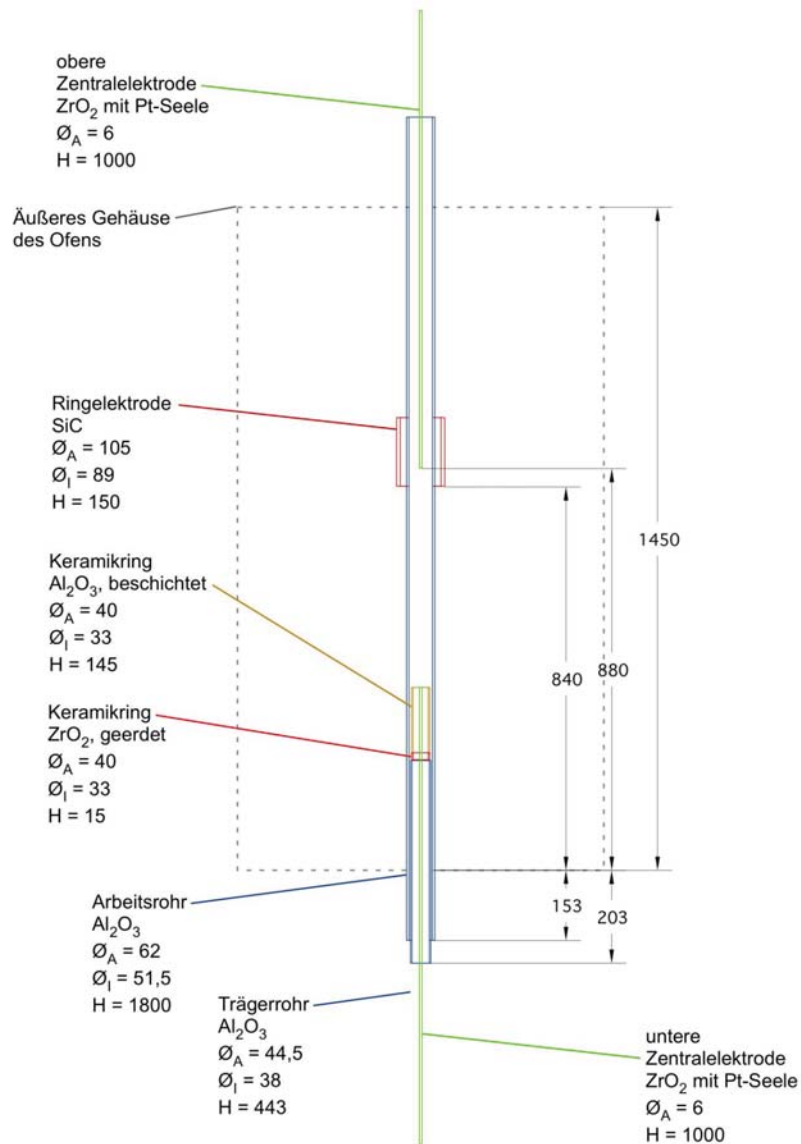
**Abbildung 4.10:** Partikelabscheideaufbau für Einzelkeramiken (aus [113]). Zum Vergleich mit Abbildung 4.9 sind die Veränderungen im Bereich des Abscheideofens dargestellt. Der übrige Aufbau blieb im Grunde unverändert.

onsweise eines CPC ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Eine Pumpe zieht einen definierten Luftstrom als Probe und leitet diesen über ein erwärmtes, mit Isobutanol getränktes Vlies. Verdampftes Isobutanol kondensiert an den Partikeln und vergrößert diese, so dass sie anschließend durch Beschuss mit einem Laserstrahl mittels einer Photodiode optisch detektiert werden können. Bei Partikelkonzentrationen unterhalb von  $10^4/\text{cm}^3$  werden dabei die Partikel einzeln gezählt, während bei höheren Konzentrationen die Lichtstreuung des Aerosols gemessen wird. Da letztere Methode ungenauer ist und es im Übergangsbereich durch unterschiedliche Kalibrationen zu schlagartigen Veränderungen der angezeigten Werte kommt wurden die Messungen bei eingestellten Partikelkonzentrationen von etwas unter  $10^4/\text{cm}^3$  vor Eintritt des Aerosols in den Ofen durchgeführt. Als CPC vor dem Ofen wurde ein TSI Model 3022A verwendet [116], als CPC nach dem Abscheideofen ein Grimm Series 5.400 Ultrafine Particle Counter [117].

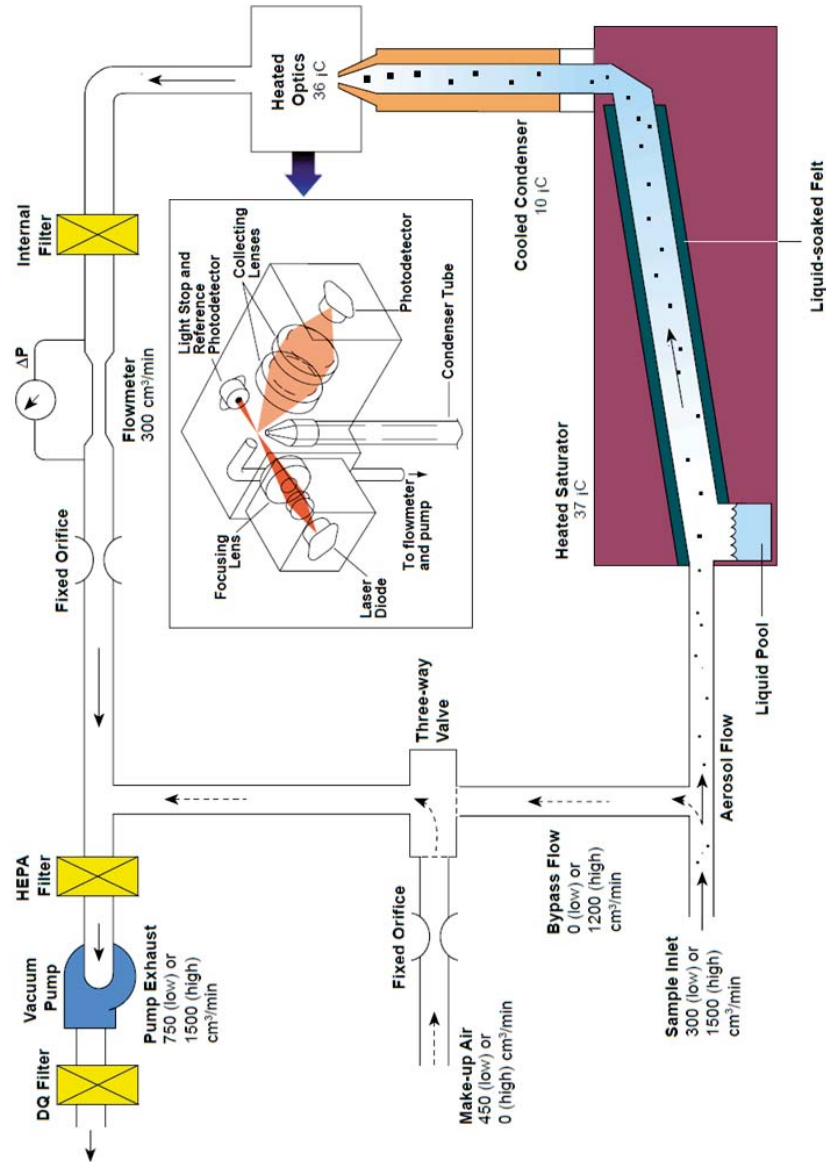


**Abbildung 4.11:** Maße des Partikelabscheideofen mit Keramikkombinationen in mm(aus [113]). Die untere Zentralelektrode war bei den Versuchen mit Keramikkombinationen noch nicht eingebaut.





**Abbildung 4.12:** Maße des Partikelabscheideofen mit Einzelkeramik in mm (aus [113]).



**Abbildung 4.13:** Funktionsweise eines Kondensationspartikelzählers (CPC) (aus [116]).

#### 4.3.3.5 Ladungsbestimmung

Die durchschnittliche Ladung der nicht abgeschiedenen Partikel wurde durch ein Elektrometer (kurz FCE, von engl. Faraday Cup Electrometer) bestimmt. Dazu wurde ein Teil des Aerosols nach dem Abscheideofen dem FCE zugeführt. In diesem wurden die Partikel in einem Filter abgeschieden und die dadurch angesammelte Ladung durch einen Gegenstrom ausgeglichen. Die Stärke dieses Gegenstroms wurde als Messergebnis ausgegeben.

Hierbei ist zu beachten, dass nur der Ladungszustand am FCE selber bestimmt werden kann. In den Zuleitungen kann es bereits zu Entladungs- und Rekombinationsprozessen gekommen sein. Testmessungen mit dem Aerosol direkt nach der Klassierung (und damit mit einer zu erwartenden Ladung von  $\pm 1e$ ) zeigen aber, dass das Messverfahren grundsätzlich funktioniert.

Zwischen den Messungen an Keramikkombinationen und den Messungen an Einzelkeramiken wurde der FCE gewartet und neu kalibriert. Die Messwerte für die Partikelladung sind daher nur jeweils zwischen allen Messungen an Keramikkombinationen oder zwischen allen Messungen an Einzelkeramiken vergleichbar, aber nicht zwischen einer Messung mit einer Keramikkombination und einer Messung an einer Einzelkeramik.

#### 4.3.4 Gesamtaufbauten für Keramikkombinationen und Einzelkeramiken

Der Gesamtaufbau für Einzelkeramiken entspricht weitgehend dem Gesamtaufbau für Keramikkombinationen (siehe Abbildung 4.9). An dem Aufbau wurden dabei drei Veränderungen vorgenommen.

Die erste Veränderung betrifft die Hinzufügung eines Pufferbehälters vor dem TTIP-Bad. Dieser soll lediglich eine Beschädigung des Rotameters durch rückfließendes TTIP im Falle eines Bedienfehlers (Schließen der Stickstoffzufuhr bei noch offener Druckluftzumischung) verhindern.

Die zweite Veränderung ist die Hinzufügung eines Pufferbehälters vor dem Partikelofen. Dieser stabilisiert die Schwankungen der Partikelkonzentration. Dies vereinfacht die Auswertung der Rohdaten, wobei die Messgenauigkeit unbeeinflusst bleibt, da ohnehin Mittelwerte berechnet wurden. Dieser Pufferbehälter ist durch einen zusätzlichen Schlauch und zwei Ventile umgehbar, um die aktuelle

Partikelkonzentration direkt kontrollieren zu können und um die Funktion von CPCs und FCE durch ein Abschalten der Partikelzufuhr testen zu können. Die Partikelzufuhr wird dabei durch ein Abschalten der Auswahlspannung am DMA unterbrochen, wodurch alle Partikel im Filter des Umwälzpumpenkreislaufs abgeschieden wurden.

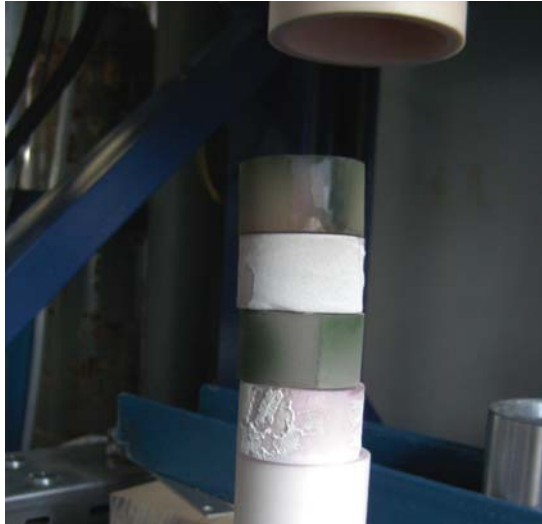
Die dritte Veränderung betrifft die Einfügung einer weiteren FZY-Zentralelektrode, die als Emissionselektrode verwendet wurde (siehe Abschnitt 4.3.3.3).

Auch die Proben unterschieden sich bei den beiden Messkampagnen. Für die Messungen an Keramikkombinationen wurden die 25 mm hohen Keramikrohrstücke verwendet, wobei diese bei Messung der Keramikkombination A/B in der Stapelfolge ABAB (von oben nach unten) auf das Arbeitsrohr aufgelegt wurden. Für die Messungen an Einzelkeramiken wurden 145 mm hohe Keramikrohrstücke von einer Keramik alleine verwendet. Diese wurde dann auf ein ringförmiges Keramikrohrstück aus Zirkoniumoxid (PSZ) aufgesetzt, welches über einen nach außen geführten Platindraht die Einzelkeramik kontaktierte, um eine Gegenelektrode zur für das Emissionsfeld genutzten unteren Zentralelektrode zu erhalten.

Weiterhin ist darauf hinzuweisen, dass die FCE-Werte wegen einer Neukalibration nicht vergleichbar sind. Wegen der Änderung der Geometrie im Abscheideofen sind auch die Abscheideraten nicht direkt miteinander vergleichbar.

#### 4.3.5 Messung und Auswertung

Bevor eine Messung gestartet werden konnte, mussten zunächst die Keramikproben in den Ofen eingeführt werden. Dazu wurden sie lose auf das herausnehmbare Arbeitsrohr gelegt (siehe Abbildung 4.14) und dieses dann in das Ofenrohr geschoben. Der Raum zwischen Ofenrohr und Arbeitsrohr wurde mit Isolation abgedichtet. Im Falle von Messungen mit unterer Zentralelektrode musste diese nun wie beschrieben zentriert werden, wofür mehrere Stunden benötigt werden. Anschließend mussten die Proben solange ausgeheizt werden, bis sie bei den erwünschten Messtemperaturen nur noch wenige Partikel erzeugten (um eine Abscheiderate von 99,9 % nachweisen zu können weniger als  $10/\text{cm}^3$ ). Eine solche Ausheizung kann durchaus einige Tage in Anspruch nehmen. Die Proben zeigen dabei deutliche Veränderungen (siehe Abbildung 4.15), die auf den Austritt eingeschlossener Fremdpartikel hindeuten.



**Abbildung 4.14:**  
Rohre nach einer Messung. Gezeigt wird die Entnahme der auf dem Arbeitsrohr stehenden Proben aus Zirkoniumoxid (weiß) und Chromoxid (grün).



**Abbildung 4.15:**  
Vergleich der Rohre vor (links) und nach (rechts) 10-maligem Ausheizen von 4 Stunden bei 1500 °C. Es handelt sich in beiden Fällen um unbeschichtete Aluminiumoxidrohre.

Zur Durchführung einer Messung wurde nun zunächst die Partikelgenerierung eingeschaltet. Durch Variation der Stickstoffzufuhr und der TTIP-Bad-Temperatur musste die Partikelerzeugung so eingestellt werden, dass nach der Partikelklassierung möglichst eine Partikelkonzentration von knapp unter  $10^4/\text{cm}^3$  zur Verfügung stand und es außerdem keine merkliche zeitliche Veränderung dieser Partikelkonzentration gab. Die Reaktion des Systems auf Veränderungen war dabei hochgradig nichtlinear. Die Feineinstellung musste bei jeder Messung neu erfolgen. Für diese waren etwa zwei Stunden anzusetzen.

Die Messung einer Abscheidekurve (Partikelkonzentration und Partikelladung gegen Abscheidespannung) benötigt etwa eine Stunde. Nach der Einstellung jedes neuen Wertes war zunächst abzuwarten, bis alle Messgeräte darauf angesprochen und sich stabilisiert hatten. Dann wurden für 60 Sekunden Messwerte im Sekundentakt aufgenommen. Dabei sammelte ein am MVM erstelltes Programm die Messwerte. Die so erstellten Messdateien wurden mit Hilfe von Origin und Excel ausgewertet.



## 5 Ergebnisse

### 5.1 Elektrochemische Charakterisierung

#### 5.1.1 Impedanzspektroskopie

##### 5.1.1.1 Leitfähigkeiten

Die Gleichstromwiderstände der Einzelkeramiken wurden für alle vorhandenen Keramikproben, also für Aluminiumoxid, Ceroxid, Chromoxid, Magnesiumoxid, Zirkoniumoxid (8YSZ), Titanoxid und SEPR, im Temperaturbereich von 800 °C bis 1500 °C vermessen. Bei Aluminiumoxid und Magnesiumoxid war die Messung bei Temperaturen unter 1000 °C nicht durchführbar, vermutlich da der Widerstand noch zu groß war. Bei der Messung der Gleichstromwiderstände zeigen alle Keramiken die für einen Halbleiter typische Erhöhung der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur. Die Gleichstromwiderstände sind in Tabelle 5.1 und Abbildung 5.1 dargestellt. In der Abbildung mit logarithmischer Auftragung des Widerstandes auf der Ordinate ist der ungefähr exponentielle Abfall des Widerstandes mit der Temperatur, der nach Gleichung 2.4 zu erwarten ist, erkennbar. Der Widerstand der Keramikproben sinkt um etwa eine Größenordnung alle 300 °C. Bei hohen Temperaturen und niedrigen Widerständen flacht die Kurve ab, was vermutlich nicht auf die Eigenschaften der Keramikproben zurückzuführen ist, sondern durch die Kontaktwiderstände zwischen Keramik und Platin. Die gezeigten Werte wurden um den Widerstand  $R_{sc}$  der Zuleitungen und der Lötstellen korrigiert. Der Gesamtwiderstand  $R_{sc}$  bei kurzgeschlossenen Platinnetzen lag bei Raumtemperatur im Bereich von 1,5-3,9  $\Omega$ , abhängig vom verwendeten Aluminiumoxidstab. Bei dem für die Messungen mit Einzelkeramiken verwendeten Stab lag der Widerstand bei Raumtemperatur bei 2  $\Omega$ . Hierbei handelt es sich um die Summe aus dem Widerstand der Platindrähte in den Aluminiumoxidrohren  $R_{pt}$  sowie dem Restwiderstand  $R_r$ , welcher unter anderem beispielsweise von den Lötstellen in den Kontaktboxen und von den LEMO- und Koax-Kabeln außerhalb des Ofens



erzeugt wird. Mit einer Leitfähigkeit für Platin von  $1,06 \cdot 10^{-7} \Omega m$  [118] errechnet sich mit einer Drahtlänge von  $2 \cdot 50 \text{ cm}$  und einem Drahtdurchmesser von  $0,25 \text{ mm}$  der durch die Platindrähte zu erwartenden Widerstand  $R_{pt}$  zu ungefähr  $0,134 \Omega$  bei Raumtemperatur. Die Temperaturabhängigkeit dieses Widerstandes kann gemäß der CALLENDAR-VAN DUSEN-Gleichung

$$R_{pt}(T) = R_{pt}^0 \cdot (1 + 3,9083 \cdot 10^{-3} \cdot T/K - 5,775 \cdot 10^{-7} \cdot T^2/K^2), \quad (5.1)$$

angenähert beschrieben werden, wobei  $R_{pt}^0$  der Widerstand bei einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  ist [119]. Diese Gleichung findet für Platinthermoelemente im Temperaturbereich von  $0^\circ\text{C}$  bis  $850^\circ\text{C}$  Verwendung und ist näherungsweise auch für größere Temperaturen anwendbar. Der sich hieraus ergebende Gesamtwiderstand des kurzgeschlossenen Messaufbaus von

$$R_{sc}(T) = R_r + R_{pt}(T) \quad (5.2)$$

wurde von den Messwerten abgezogen. Hierbei handelte es sich um eine Korrektur zwischen  $2,37 \Omega$  bei einer Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  und  $2,61 \Omega$  bei einer Temperatur von  $1500^\circ\text{C}$ .

Magnesiumoxid zeigt sich bei diesen Messungen als schlechtester Leiter. Der nächstschlechteste Leiter ist Aluminiumoxid, wobei der Widerstand um ungefähr eine Größenordnung kleiner ist als bei Magnesiumoxid. Fast identische Eigenschaften zeigen Titandioxid und Ceroxid. Bei der niedrigsten Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  liegt ihr Widerstand etwas über dem von Chromoxid, fällt aber deutlich schneller ab als die ansonsten ähnlich abfallenden Widerstände der anderen Keramiken, und befindet sich dann bei  $900^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  widerstandsmäßig zwischen Chromoxid und SEPR, bei  $1100^\circ\text{C}$  dann leicht und bei  $1200^\circ\text{C}$  deutlich darunter. Bei einer Temperatur von  $1300^\circ\text{C}$  schließlich unterbietet Ceroxid sogar den Widerstand von Zirkoniumoxid, und bei  $1400^\circ\text{C}$  geschieht dies auch für Titandioxid. Von diesem besonderen Verhalten von Titandioxid und Ceroxid abgesehen zeigt Zirkoniumoxid den niedrigsten Widerstand, gefolgt von SEPR, welches ungefähr eine Größenordnung im Widerstand über Zirkoniumoxid liegt, und dann, etwa eine weitere Größenordnung darüber, von Chromoxid. Damit zeigt die Chromaluminiumoxid-Zirkoniumoxid-Mischkeramik SEPR genau das zu erwartende Verhalten.

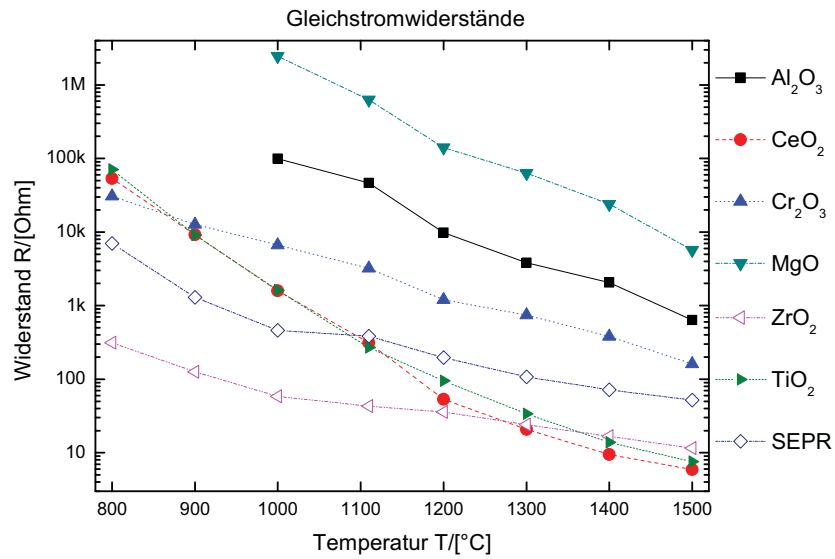


Abbildung 5.1: Gleichstromwiderstände der Einzelkeramiken.

T/[°C]	Keramikprobe						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SEPR
800	-	53,4 kΩ	30,8 kΩ	-	313 Ω	71,0 kΩ	6,97 kΩ
900	-	9,17 kΩ	12,7 kΩ	-	126 Ω	9,14 kΩ	1,29 kΩ
1000	99,0 kΩ	1,59 kΩ	6,66 kΩ	2,46 MΩ	58,6 Ω	1,62 kΩ	462 Ω
1100	46,6 kΩ	313 Ω	3,22 kΩ	626 kΩ	43,0 Ω	270 Ω	383 Ω
1200	9,85 kΩ	53,3 Ω	1,20 kΩ	141 kΩ	35,8 Ω	95,4 Ω	195 Ω
1300	3,84 kΩ	20,8 Ω	741 Ω	62,9 kΩ	24,1 Ω	33,7 Ω	108 Ω
1400	2,05 kΩ	9,5 Ω	383 Ω	23,9 kΩ	16,7 Ω	13,8 Ω	71,8 Ω
1500	638 Ω	5,9 Ω	162 Ω	5,69 kΩ	11,5 Ω	7,6 Ω	52,1 Ω

Tabelle 5.1: Gleichstromwiderstände der Einzelkeramiken. -: nicht messbar.

Mit den bekannten Dicken  $d$  und Querschnittsflächen  $A = \pi r^2$  der Keramikproben lässt sich aus den Gleichstromwiderständen auch der spezifische Widerstand  $\rho$  und die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  berechnen. Dabei ergeben diese sich aus dem Gleichstromwiderstand  $R$  gemäß

$$\rho = \frac{R \cdot A}{d} = \sigma^{-1}. \quad (5.3)$$

Dabei wird der spezifische Widerstand üblicherweise in der Einheit  $\Omega \text{mm}^2/\text{m}^{-1}$  angegeben und die Leitfähigkeit in  $\text{S}/\text{m} = 1/\Omega \text{m}$ . Die aus den Messungen folgenden spezifischen Widerstände sind in den Tabellen 5.2 und 5.3 eingetragen, die Leitfähigkeiten in den Tabellen 5.4 und 5.5. Hierbei ist zu beachten, dass die Werte, die sich aus niedrigen Widerständen ergeben, möglicherweise stark verfälscht sind (zu hoch beim spezifischen Widerstand, zu niedrig bei der Leitfähigkeit). Die Widerstände von Keramikproben hängen auch stark von der Körnigkeit und Porosität ab.

$T/[^{\circ}C]$	Keramikprobe			
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$
	$\rho/[\Omega\text{mm}^2/\text{m}]$	$\rho/[\Omega\text{mm}^2/\text{m}]$	$\rho/[\Omega\text{mm}^2/\text{m}]$	$\rho/[\Omega\text{mm}^2/\text{m}]$
800	-	$5,67 \cdot 10^9$	$3,27 \cdot 10^9$	-
900	-	$9,74 \cdot 10^8$	$1,34 \cdot 10^9$	-
1000	$1,05 \cdot 10^{10}$	$1,69 \cdot 10^8$	$7,08 \cdot 10^8$	$2,62 \cdot 10^{11}$
1100	$4,95 \cdot 10^9$	$3,33 \cdot 10^7$	$3,42 \cdot 10^8$	$6,65 \cdot 10^{10}$
1200	$1,05 \cdot 10^9$	$5,58 \cdot 10^6$	$1,27 \cdot 10^8$	$1,50 \cdot 10^{10}$
1300	$4,08 \cdot 10^8$	$2,02 \cdot 10^6$	$7,87 \cdot 10^7$	$6,68 \cdot 10^9$
1400	$2,18 \cdot 10^8$	$1,01 \cdot 10^6$	$4,06 \cdot 10^7$	$2,54 \cdot 10^9$
1500	$6,77 \cdot 10^7$	$6,26 \cdot 10^5$	$1,72 \cdot 10^7$	$6,04 \cdot 10^8$

**Tabelle 5.2:** Spezifischer Widerstand der Einzelkeramiken, Teil 1. -: nicht berechenbar, da Widerstand nicht messbar.

$T/[^{\circ}C]$	Keramikprobe		
	$\text{ZrO}_2$	$\text{TiO}_2$	SEPR
	$\rho/[\Omega\text{mm}^2/\text{m}]$	$\rho/[\Omega\text{mm}^2/\text{m}]$	$\rho/[\Omega\text{mm}^2/\text{m}]$
800	$3,52 \cdot 10^7$	$7,54 \cdot 10^9$	$7,40 \cdot 10^8$
900	$1,34 \cdot 10^7$	$9,71 \cdot 10^8$	$1,37 \cdot 10^8$
1000	$6,22 \cdot 10^6$	$1,72 \cdot 10^8$	$4,91 \cdot 10^7$
1100	$4,56 \cdot 10^6$	$2,87 \cdot 10^7$	$4,07 \cdot 10^7$
1200	$3,80 \cdot 10^6$	$1,01 \cdot 10^7$	$2,07 \cdot 10^7$
1300	$2,62 \cdot 10^6$	$3,58 \cdot 10^6$	$1,15 \cdot 10^7$
1400	$1,78 \cdot 10^6$	$1,46 \cdot 10^6$	$7,62 \cdot 10^6$
1500	$1,31 \cdot 10^6$	$8,10 \cdot 10^5$	$5,53 \cdot 10^6$

**Tabelle 5.3:** Spezifischer Widerstand der Einzelkeramiken, Teil 2. -: nicht berechenbar, da Widerstand nicht messbar.

$T/[^{\circ}C]$	Keramikprobe			
	$\text{Al}_2\text{O}_3$ $\sigma/[S/m]$	$\text{CeO}_2$ $\sigma/[S/m]$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ $\sigma/[S/m]$	$\text{MgO}$ $\sigma/[S/m]$
800	-	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$3,06 \cdot 10^{-4}$	-
900	-	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$7,44 \cdot 10^{-4}$	-
1000	$9,52 \cdot 10^{-5}$	$5,93 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$3,82 \cdot 10^{-6}$
1100	$2,02 \cdot 10^{-4}$	$3,01 \cdot 10^{-2}$	$2,92 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-5}$
1200	$9,56 \cdot 10^{-4}$	$1,76 \cdot 10^{-1}$	$7,86 \cdot 10^{-3}$	$6,67 \cdot 10^{-5}$
1300	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$4,53 \cdot 10^{-1}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$
1400	$4,58 \cdot 10^{-3}$	$9,91 \cdot 10^{-1}$	$2,46 \cdot 10^{-2}$	$3,94 \cdot 10^{-4}$
1500	$1,47 \cdot 10^{-2}$	$1,60 \cdot 10^0$	$5,82 \cdot 10^{-2}$	$1,66 \cdot 10^{-3}$

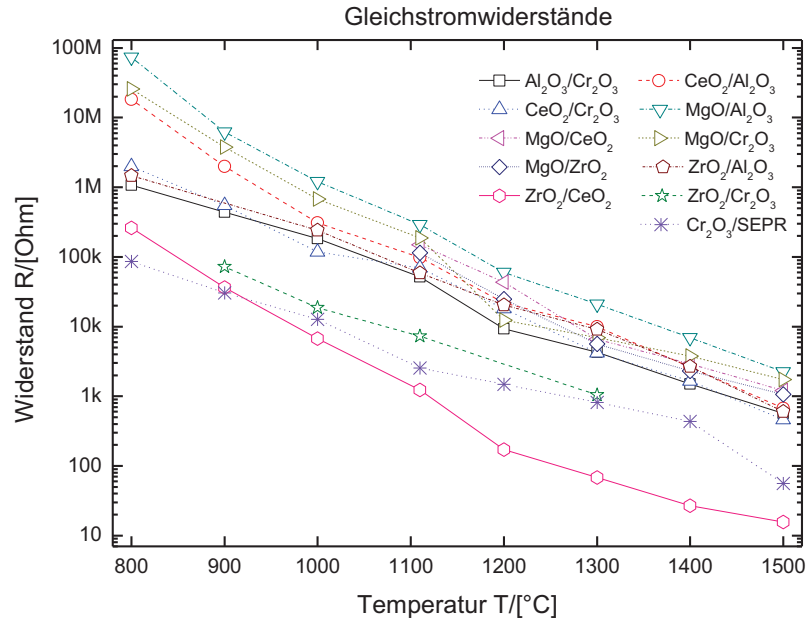
**Tabelle 5.4:** Leitfähigkeiten der Einzelkeramiken, Teil 1. -: nicht berechenbar, da Widerstand nicht messbar.

$T/[^{\circ}C]$	Keramikprobe		
	$\text{ZrO}_2$ $\sigma/[S/m]$	$\text{TiO}_2$ $\sigma/[S/m]$	SEPR $\sigma/[S/m]$
800	$3,01 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$
900	$7,45 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$7,30 \cdot 10^{-3}$
1000	$1,61 \cdot 10^{-1}$	$5,81 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-2}$
1100	$1,91 \cdot 10^{-1}$	$3,48 \cdot 10^{-2}$	$2,46 \cdot 10^{-2}$
1200	$2,63 \cdot 10^{-1}$	$9,87 \cdot 10^{-2}$	$4,83 \cdot 10^{-2}$
1300	$3,90 \cdot 10^{-1}$	$2,80 \cdot 10^{-1}$	$8,72 \cdot 10^{-2}$
1400	$5,63 \cdot 10^{-1}$	$6,83 \cdot 10^{-1}$	$1,31 \cdot 10^{-1}$
1500	$8,18 \cdot 10^{-1}$	$1,24 \cdot 10^0$	$1,81 \cdot 10^{-1}$

**Tabelle 5.5:** Leitfähigkeiten der Einzelkeramiken, Teil 2. -: nicht berechenbar, da Widerstand nicht messbar.

### 5.1.1.2 Keramikkombinationen

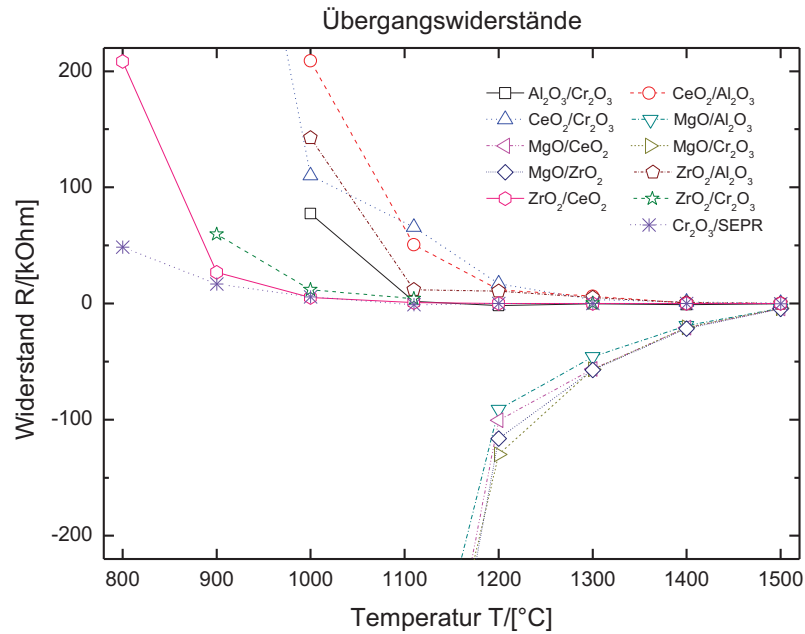
Bei den Keramikkombinationen wurden alle Kombinationen von Aluminiumoxid, Ceroxid, Chromoxid, Magnesiumoxid und Zirkoniumoxid (8YSZ) vermessen, da diese Kombinationen auch für die Abscheideexperimente ausgewählt worden waren. Zusätzlich wurde noch die Kombination Chromoxid/SEPR vermessen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5.6, 5.7 und 5.8 verzeichnet. Die Keramikkombinationen zeigen hierbei ein den Einzelkeramiken sehr ähnliches Verhalten. In der logarithmischen Auftragung der Messergebnisse in Abbildung 5.2 zeigt sich der für Halbleiter bei hohen Temperaturen zu erwartende annähernd exponentielle Abfall des Gleichstromwiderstandes mit der Temperatur in der Form abfallender Geraden. Durchgehend den höchsten Widerstand bei allen Temperaturen zeigt erwartungsgemäß die Keramikkombination aus den beiden Einzelkeramiken mit dem höchsten Gleichstromwiderständen, nämlich Magnesiumoxid und Aluminiumoxid. Bei den meisten Temperaturen zeigt die Keramikkombination von Magnesiumoxid und Chromoxid ähnlich hohe Widerstände. Dies war zu erwarten, da der Widerstand der Magnesiumoxid-Einzelkeramik den der Aluminiumoxid-Einzelkeramik um fast eine Größenordnung übersteigt und Chromoxid, nach Magnesiumoxid und Aluminiumoxid, bei den meisten Temperaturen die dritthöchsten Widerstände bei den Einzelkeramiken zeigte. Bei niedrigen Temperaturen (bis 900 °C) zeigt die Keramikkombination aus Ceroxid und Aluminiumoxid einen überraschend großen Widerstand. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass Ceroxid bei solch niedrigen Temperaturen als Einzelkeramik ebenfalls einen recht großen Widerstand aufweist, der aber im Vergleich zu den anderen gemessenen Keramiken besonders stark mit steigenden Temperaturen abfällt. Eine andere Ursache könnte ein besonders großer Übergangswiderstand zwischen den Platinkontakten und Magnesiumoxid sein, auf den im nächsten Absatz genauer eingegangen wird. In der Tendenz zeigt sich die folgende Reihung bei den Widerständen: nach der Kombination aus Magnesiumoxid und Aluminiumoxid folgen als Kombinationen mit den größten Widerständen zunächst die übrigen Kombinationen mit Magnesiumoxid, dann die übrigen Kombinationen mit Aluminiumoxid, wobei erwartungsgemäß Zirkoniumoxid die niedrigsten und Chromoxid die höchsten Widerstandswerte aufweisen. Außer bei Temperaturen von 900 °C und weniger zeigt die Keramikkombination von Zirkoniumoxid und Ceroxid, den beiden leitfähigsten Keramiken, die niedrigsten Widerstände. Dicht beieinander liegen die Widerstände der Kombinationen von Zirkoniumoxid, Chromoxid und SEPR, was auch erneut darauf hindeutet,



**Abbildung 5.2:** Gleichstromwiderstände der Keramikkombinationen.

dass SEPR elektrochemisch als eine Mischung aus Chromoxid und Zirkoniumoxid ohne überraschende, abweichende Eigenschaften angesehen werden kann.

Interessant ist auch die Betrachtung der Übergangswiderstände, die in Abbildung 5.3 dargestellt sind. Hierbei wurde von dem Widerstand der Keramikkombination die zuvor gemessenen Widerstände der Einzelkeramiken abgezogen. Der verbleibende Restwiderstand wurde als Übergangswiderstand bezeichnet, da er in einer ersten Näherung als Widerstand der Übergangsschicht zwischen den beiden Einzelkeramiken angesehen werden kann. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist zeigen alle Keramikkombinationen große Übergangswiderstände bei niedrigen Temperaturen. Die Übergangswiderstände gehen dann mit steigender Temperatur zurück. Betrachtet man zunächst nur die Keramiken, die den zu erwartenden positiven Übergangswiderstand aufweisen, so zeigt die Keramikkombination von SEPR und Chromoxid den niedrigsten und am schnellsten abfallenden Übergangswiderstand. Dies ist vermutlich auf die Tatsache zurückzuführen, dass SEPR zum Teil aus Chromoxid besteht. Auch die Keramikkombinationen aus Zirkoni-



**Abbildung 5.3:** Übergangswiderstände zwischen den Keramiken.

umoxid und Ceroxid sowie aus Zirkoniumoxid und Chromoxid zeigen verhältnismäßig niedrige Übergangswiderstände, die bei einer Temperatur von 1000 °C schon fast vollständig verschwunden sind. Bei den Keramikkombinationen von Aluminiumoxid und Chromoxid sowie Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid sind die Übergangswiderstände etwas größer und erst bei 1100 °C fast verschwunden. Bei den übrigen beiden Keramikkombinationen ohne Magnesiumoxid, also den Kombinationen von Ceroxid mit Chromoxid und Ceroxid mit Aluminiumoxid, sind die Übergangswiderstände wiederum höher und fallen erst bei 1200 °C auf fast Null ab.

Auffällig bei den Übergangswiderständen ist das unerwartete Verhalten der Keramikkombinationen mit Magnesiumoxid. Hier zeigen alle Kombinationen praktisch das gleiche Verhalten mit fast identischen Übergangswiderständen, die allerdings alle negativ sind. Negative Gleichstromwiderstände sind physikalisch unmöglich. Erklärbar ist das Verhalten der Magnesiumoxid-Keramikombinationen bei genauerer Betrachtung aller vorhandenen Übergänge. Bei Magnesiumoxid ist offen-



bar der Übergang zwischen der Kontaktierung mit Platinnetzen und Platinpaste und der Magnesiumoxidoberfläche nicht vernachlässigbar. Ein hoher Magnesiumoxid-Platin-Kontaktwiderstand erklärt die negativen Übergangswiderstände dadurch, dass von diesem noch jeweils einer der beiden Kontaktwiderstände aus den beiden Einzelmessungen abgezogen werden muss. Bei Temperaturen unterhalb von 1500 °C ist der Kontaktwiderstand zwischen Platin und Magnesiumoxid offenbar deutlich größer als der Widerstand zwischen Magnesiumoxid und einer anderen Keramik.

T/[°C]	Keramikprobe			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
800	1,07 MΩ	18,3 MΩ	2,00 MΩ	73,3 MΩ
900	439 kΩ	1,99 MΩ	549 kΩ	6,20 MΩ
1000	183 kΩ	309 kΩ	118 kΩ	1,21 MΩ
1100	51,6 kΩ	97,5 kΩ	69,2 kΩ	290 kΩ
1200	9,27 kΩ	21,8 kΩ	18,2 kΩ	59,7 kΩ
1300	4,28 kΩ	9,95 kΩ	4,22 kΩ	20,9 kΩ
1400	1,49 kΩ	2,62 kΩ	1,65 kΩ	6,92 kΩ
1500	568 Ω	671 Ω	460 Ω	2,24 kΩ

**Tabelle 5.6:** Widerstände der Keramikkombinationen, Teil 1. -: nicht messbar.

T/[°C]	Keramikprobe			
	MgO/CeO <sub>2</sub>	MgO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO/ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
800	-	25,8 MΩ	-	1,46 MΩ
900	-	3,78 MΩ	-	-
1000	-	675 kΩ	-	242 kΩ
1100	149 kΩ	189 kΩ	114 kΩ	58,6 kΩ
1200	43,2 kΩ	12,4 kΩ	24,9 kΩ	20,4 kΩ
1300	6,62 kΩ	6,95 kΩ	5,65 kΩ	9,13 kΩ
1400	2,93 kΩ	3,77 kΩ	2,30 kΩ	2,68 kΩ
1500	1,20 kΩ	1,74 kΩ	1,06 kΩ	602 Ω

**Tabelle 5.7:** Widerstände der Keramikkombinationen, Teil 2. -: nicht messbar.

T/[°C]	Keramikprobe		
	ZrO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SEPR
800	262 kΩ	-	86,2 kΩ
900	36,2 kΩ	72,4 kΩ	30,6 kΩ
1000	6,70 kΩ	18,6 kΩ	12,7 kΩ
1100	1,24 kΩ	7,27 kΩ	2,55 kΩ
1200	172 Ω	-	1,49 kΩ
1300	68,0 Ω	1,04 kΩ	815 Ω
1400	26,9 Ω	-	434 Ω
1500	15,6 Ω	-	55,8 Ω

**Tabelle 5.8:** Widerstände der Keramikkombinationen, Teil 3. -: nicht messbar.

### 5.1.1.3 Ladungsträger

Zur Bestimmung der Art der elektrischen Leitfähigkeit wurden die Impedanzspektren der Einzelkeramiken sowie aller Keramikkombinationen von Aluminiumoxid, Ceroxid, Chromoxid, Magnesiumoxid und Zirkoniumoxid (8YSZ) bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1500 °C (in Schritten von 100 °C) bestimmt. Zusätzlich wurde, um einen weiteren Bezug zu den Ergebnissen aus der Versuchsanlage Dorsten herzustellen, die Kombination von Chromoxid und SEPR vermessen.

Von den Rohdaten sind beispielhaft einige in den Abbildungen 5.4 bis 5.7 dargestellt. Der reale Widerstandsanteil ist auf der Abszisse verzeichnet, der imaginäre Widerstandsanteil in gleicher Skalierung auf der Ordinate. In Abbildung 5.4 sind die Impedanzspektren der Keramikkombination Magnesiumoxid/Aluminiumoxid bei Temperaturen von 1000 °C und 1100 °C dargestellt. Der reale Widerstandsanteil ist auf der Abszisse verzeichnet, der imaginäre Widerstandsanteil in gleicher Skalierung auf der Ordinate. Diese Darstellung wird als Nyquist-Diagramm bezeichnet. Die Zahlen an den Kurven geben die Frequenz in kHz an. Die halbkreisförmige Struktur der Kurve ist typisch für eine Reihenschaltung von einem Vorwiderstand mit einer Parallelschaltung von Kondensator und Widerstand, wobei der Vorwiderstand am Schnittpunkt von Abszisse und Kurve auf der niederohmigen Seite der Kurve abgelesen werden kann und die Reihenschaltung von Vorwiderstand und Widerstand entsprechend am Schnittpunkt von Abszisse und Kurve auf der hochohmigen Seite der Kurve. In diesen beispielhaften Kurven zeigt sich der Vorwiderstand (also der Widerstand der Zuleitungen) als vernachlässigbar und

untere Probe	obere Probe						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SEPR
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	e	e	(e)	C	e	-	-
CeO <sub>2</sub>	(e)	e	(e)	C	e	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	e	e	D	C	D	-	(D)
MgO	(C)	(C)	(C)	C	(C)	-	-
ZrO <sub>2</sub>	(e)	(e)	(D)	C	D	-	-
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	e	-
SEPR	-	-	D	-	-	-	D

**Tabelle 5.9:** Charakterisierung der Leitung: **C:** kapazitiv, **e:** elektronisch, **D:** Diffusion, **-:** nicht gemessen. Im Falle identischer Proben oben und unten wurde nur eine Probe vermessen, sonst Kombinationen, wobei die obenliegende Keramik in den Spalten und die untenliegende in den Zeilen aufgetragen ist. Angaben in Klammern bedeuten, dass die umgekehrte Kombination vermessen wurde.

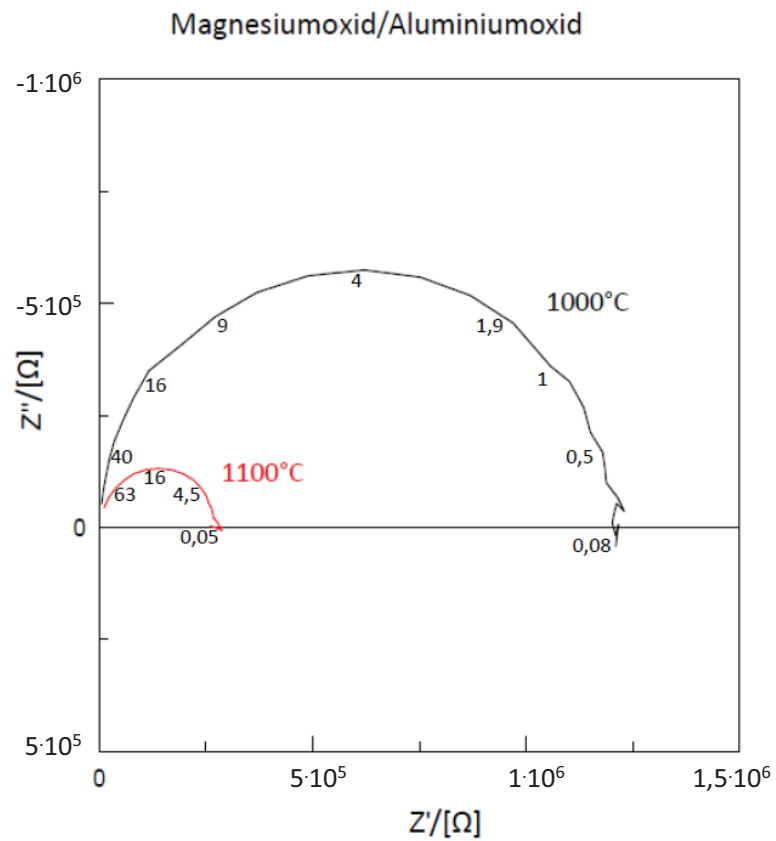
der parallele Widerstand ist der hohe Gleichstromwiderstand von Magnesiumoxid. Bei hohen Frequenzen fällt ein Großteil der angelegten Spannung am aus den Platinnetzen gebildeten Plattenkondensator ab. Für die kapazitätsdominierten Impedanzspektren lässt sich als Kapazität des Kondensators stets mit hoher Genauigkeit (angegebener Fehler bei der Anpassung mit ZView wenige Prozent) ein von der Keramik und der Temperatur abhängiger Wert zwischen  $3 \cdot 10^{-11}$  F und  $6 \cdot 10^{-11}$  F anpassen. Dies entspricht der Kapazität des durch die Platinnetze geformten Plattenkondensators mit Dielektrikum ( $\epsilon_r$  zwischen 6,5 und 13) gemäß der Formel

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{\pi r^2}{d} \quad (5.4)$$

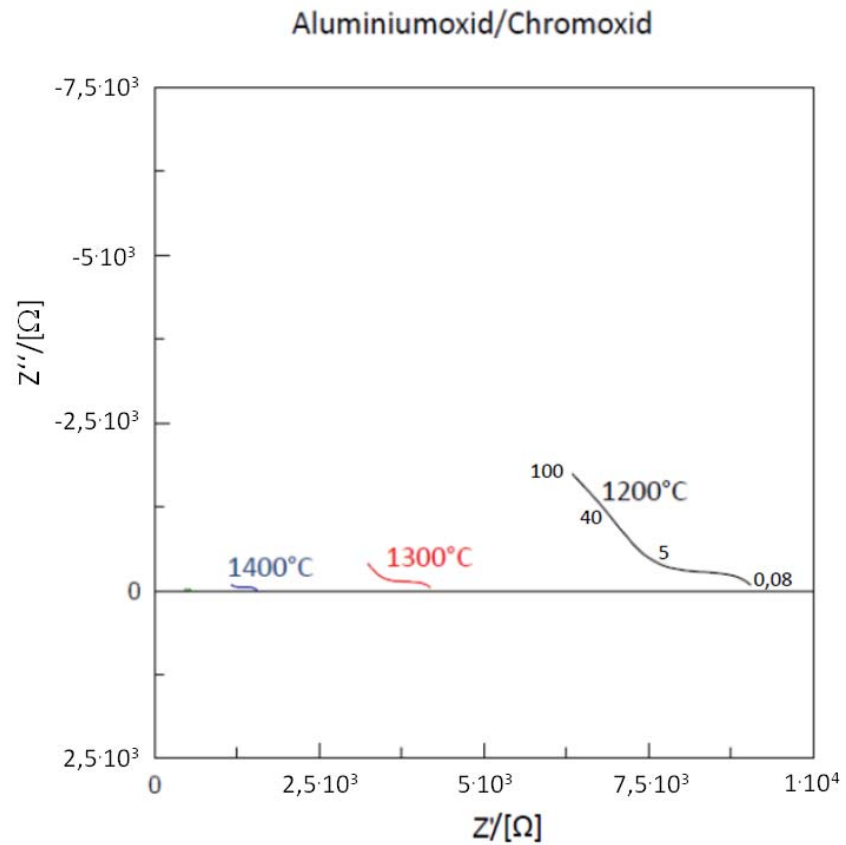
für die Kapazität eines Plattenkondensators mit kreisförmigen Platten mit Radius  $r$  und Abstand  $d$  [120]. Kapazitäten von über 1 pF können vom Messaufbau mit Messgenauigkeit von besser als 1 % bestimmt werden [111]. Ein kapazitätsdominiertes Impedanzspektrum fand sich bei der hochohmigsten Keramik Magnesiumoxid und allen Keramikkombinationen mit Magnesiumoxid.

Abbildung 5.5 zeigt Impedanzspektren bei schlechter Elektronenleitfähigkeit am Beispiel der Keramikkombination Aluminiumoxid/Chromoxid. Bei niedrigen Frequenzen bis wenigen kHz ist die Stromleitung noch ohmisch, doch bei hohen Frequenzen steigt der imaginäre Widerstandsanteil deutlich an, was vermutlich wiederum an dem alternativen Leitungsweg über die als Kondensator wirkenden Platinnetze liegt. Bei höheren Temperaturen steigt die Leitfähigkeit an und der Spannungsabfall auf die Platinnetze findet bei immer höheren Frequenzen statt. Die Werte bei 1400 °C liegen außerhalb des Messbereichs. Als Beispiel für hohe Elektronenleitfähigkeit dient in Abbildung 5.6 das Impedanzspektrum von Titandioxid. Schon bei niedrigen Temperaturen von 900 °C und weniger ist der Widerstand fast vollständig ohmisch auch bei hohen Frequenzen.

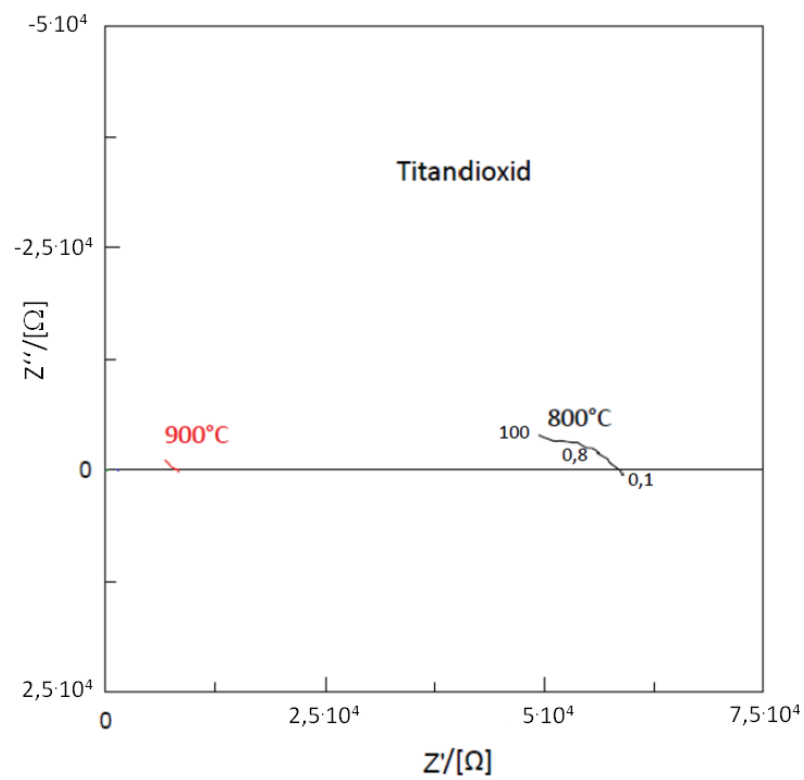
Ein typisches Impedanzspektrum für Diffusionsleitung ist in Abbildung 5.7 zu sehen. Es handelt sich dabei um Messwerte für Zirkoniumoxid (8YSZ). Bei 800 °C ist die typische Form einer Warburgimpedanz mit endlich langem Diffusionsweg im geschlossenen Stromkreis zu sehen und auch mit ZView gut anpassbar. Im Unterschied zum kapazitätsdominierten Spektrum sind die deutlich flacheren Kurven erkennbar. Diffusionsleitung zeigt sich besonders bei niedrigen Temperaturen durch besonders geringen Widerstand und starke Frequenzveränderlichkeit. Bei



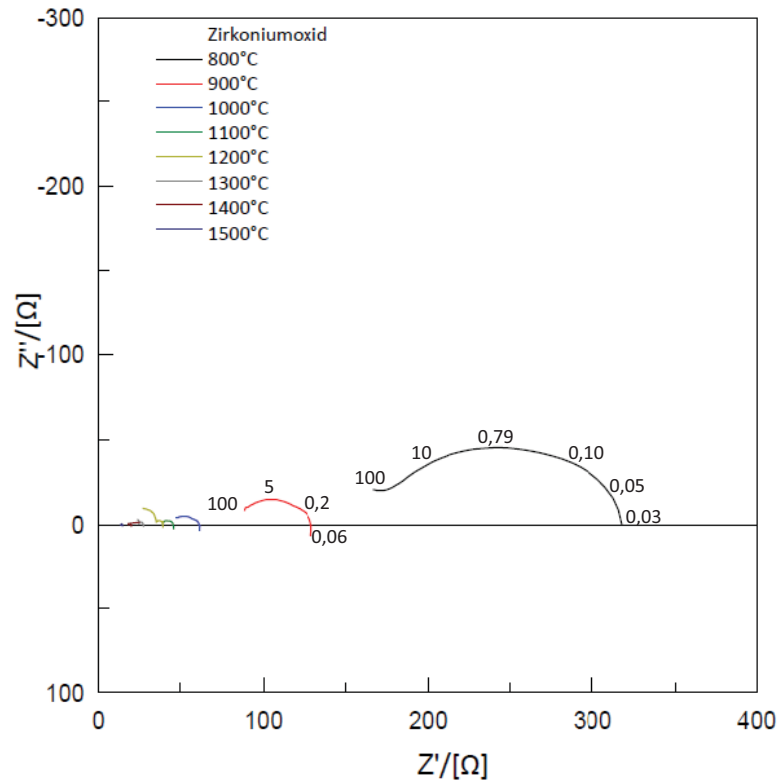
**Abbildung 5.4:** Kapazitives Impedanzspektrum in Nyquist-Auftragung am Beispiel der Keramik Kombination Magnesiumoxid/Aluminiumoxid bei  $1000^\circ\text{C}$  und  $1100^\circ\text{C}$ . Der reale Widerstandsanteil ist auf der Abszisse verzeichnet, der imaginäre Widerstandsanteil in gleicher Skalierung auf der Ordinate. Die Zahlen an den Kurven geben die Frequenz in kHz an.



**Abbildung 5.5:** Impedanzspektrum bei schlechter Elektronenleitfähigkeit in Nyquist-Auftragung am Beispiel der Keramik Kombination Aluminiumoxid/Chromoxid bei  $1200^\circ\text{C}$  bis  $1400^\circ\text{C}$ . Der reale Widerstandsanteil ist auf der Abszisse verzeichnet, der imaginäre Widerstandsanteil in gleicher Skalierung auf der Ordinate. Die Zahlen an der  $1200^\circ\text{C}$ -Kurve geben die Frequenz in kHz an.



**Abbildung 5.6:** Impedanzspektrum bei hoher Elektronenleitfähigkeit in Nyquist-Auftragung am Beispiel von Titandioxid bei 800 °C und 900 °C. Der reale Widerstandsanteil ist auf der Abszisse verzeichnet, der imaginäre Widerstandsanteil in gleicher Skalierung auf der Ordinate. Die Zahlen an der 800 °C-Kurve geben die Frequenz in kHz an.



**Abbildung 5.7:** Impedanzspektrum bei Diffusionsleitung in Nyquist-Auftragung am Beispiel von Zirkoniumoxid. Der reale Widerstandsanteil ist auf der Abszisse verzeichnet, der imaginäre Widerstandsanteil in gleicher Skalierung auf der Ordinate. Die Zahlen an den Kurven zur Messung bei 800 °C und 900 °C geben die Frequenz in kHz an.

höheren Temperaturen wird die Warburgstruktur im Impedanzspektrum immer kleiner und zu höheren Frequenzen verschoben.

Die Ergebnisse für alle Keramiken und Keramikkombinationen sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst. Magnesiumoxid und Keramikkombinationen mit Magnesiumoxid können als kapazitiver Typ klassifiziert werden. Zirkoniumoxid und überraschenderweise Chromoxid lassen sich als Diffusionsleiter einordnen. Zirkoniumoxid ist bei Dotierung mit Yttrium ein bekannter Sauerstoffionenleiter. Nicht überraschend ist nun, dass auch die Chromaluminiumoxid-Zirkoniumoxid-Mischkeramik



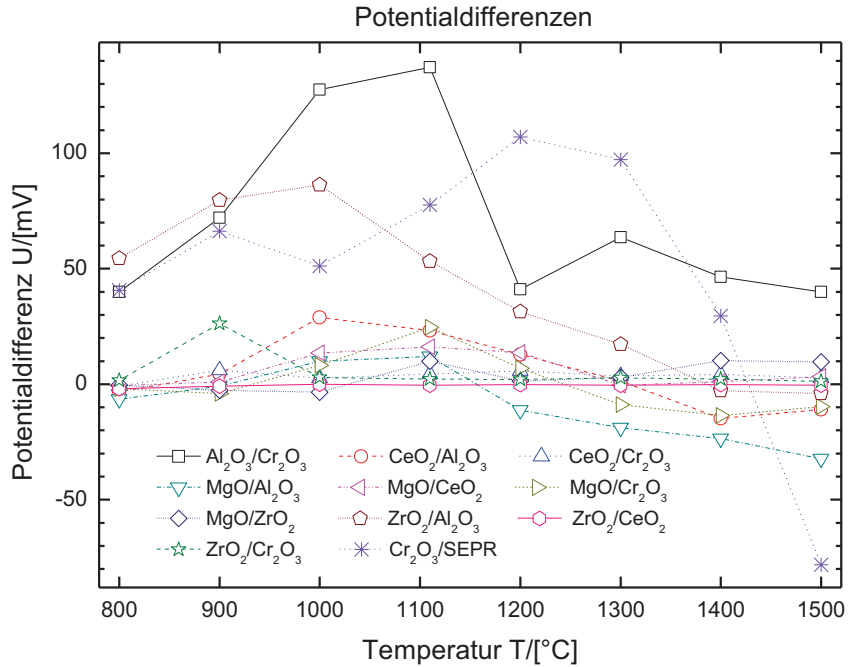
SEPR, die Keramik Kombination Zirkoniumoxid/Chromoxid und die ebenfalls vermessene Keramik Kombination aus SEPR und Chromoxid diffusionsdominiert sind. Die übrigen Keramiken und Keramik Kombinationen weisen elektronenleitende Eigenschaften auf. Dass auch Keramik Kombinationen aus Elektronenleitern und Diffusionsleitern als Elektronenleiter zu klassifizieren sind, ist vermutlich auf die hohen Widerstände der Elektronenleiter bei niedrigen Temperaturen und die zurückgehende Erkennbarkeit der Diffusionsleitung bei hohen Temperaturen zurückzuführen.

### 5.2 Potentialdifferenzen

Die Potentialdifferenzen zwischen den Keramiken einer Keramik Kombination sind in den Tabellen 5.10, 5.11 und 5.12 sowie in Abbildung 5.8 dargestellt. Die obliegende Keramik wird dabei jeweils zuerst genannt und als positiver Pol definiert.

Besonders herauszuheben sind die Keramik Kombinationen Zirkoniumoxid/Aluminiumoxid, Aluminiumoxid/Chromoxid und Chromoxid/SEPR. Bei niedrigen Temperaturen von 800 °C und 900 °C zeigen sie die höchsten Potentialdifferenzen von ungefähr 50 mV beziehungsweise 70 mV und unterscheiden sich dabei nur minimal, wobei sich bei der Kombination Zirkoniumoxid/Aluminiumoxid die stärksten Potentialdifferenzen ergeben. Bei Temperaturen oberhalb von 1200 °C erweist sich diese Kombination aber als unauffällig. Die Potentialdifferenzen der Keramik Kombination Aluminiumoxid/Chromoxid wiederum steigen im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1100 °C auf Maximalwerte von ungefähr 130 mV an, sinken dann wieder ab und verbleiben bei steigenden Temperaturen fast unverändert um die 50 mV. Ab einer Temperatur von 1100 °C besser als die Keramik Kombination Zirkoniumoxid/Aluminiumoxid und ab einer Temperatur von 1200 °C besser als die Keramik Kombination Aluminiumoxid/Chromoxid erweist sich die Keramik Kombination Chromoxid/SEPR, sie erreicht ihren höchsten Potentialdifferenzwert von 107 mV bei einer Temperatur von 1200 °C und behält diesen fast unverändert bei einer Temperatur von 1300 °C bei. Darüber fällt die Potentialdifferenz im Zuge eines Vorzeichenwechsels aber stark ab und wechselt bei einer Temperatur von 1500 °C in den negativen Bereich (das heißt nun ist die SEPR-Seite positiv aufgeladen) auf den betragsmäßig größten Wert für diese Temperatur von fast -80 mV.

Ebenfalls erwähnenswert ist das Verhalten der Keramik Kombination Magnesiumoxid/Aluminiumoxid bei großen Temperaturen. Nach einem Vorzeichenwechsel



**Abbildung 5.8:** Potentialdifferenzen der Keramikkombinationen. Positive Polarität liegt an der zuerst genannten, oberen Keramik an.

der Potentialdifferenz zwischen 1100 °C und 1200 °C steigt diese betragsmäßig stetig an. Bei Temperaturen oberhalb 1500 °C könnte diese Kombination somit interessant sein.

Ein einfacher Einfluss der Lage der Fermienergie auf die Potentialdifferenzen wie bei der triboelektrische Reihe kann ausgeschlossen werden. In der Keramikkombination von Zirkoniumoxid und Aluminiumoxid lädt sich ersteres stark positiv auf, während sich Aluminiumoxid in Kombination mit Chromoxid stark auflädt. In einer triboelektrischen Reihe wären daher für die Keramikkombination von Zirkoniumoxid und Chromoxid besonders große positive Aufladungen des Zirkoniumoxides zu erwarten. Dies ist in den Messungen aber nicht der Fall.

T/[°C]	Keramikprobe			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
800	39,9 mV	3,4 mV	-0,8 mV	-6,5 mV
900	72,1 mV	4,4 mV	6,1 mV	-0,9 mV
1000	127,5 mV	28,9 mV	2,6 mV	9,9 mV
1100	137,2 mV	23,2 mV	4,4 mV	12,0 mV
1200	41,0 mV	12,8 mV	5,8 mV	-11,2 mV
1300	63,6 mV	1,3 mV	3,6 mV	-18,9 mV
1400	46,4 mV	-14,8 mV	4,3 mV	-23,6 mV
1500	40,0 mV	-11,0 mV	2,7 mV	-32,2 mV

**Tabelle 5.10:** Potentialdifferenzen der Keramikkombinationen, Teil 1. Positive Polarität liegt an der oberen Keramik an.

T/[°C]	Keramikprobe			
	MgO/CeO <sub>2</sub>	MgO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO/ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
800	-0,6 mV	-2,0 mV	-0,5 mV	54,5 mV
900	1,0 mV	-4,0 mV	-2,7 mV	79,6 mV
1000	13,5 mV	8,1 mV	-3,5 mV	86,3 mV
1100	16,2 mV	24,6 mV	10,0 mV	53,2 mV
1200	13,7 mV	-8,9 mV	1,4 mV	31,4 mV
1300	-0,4 mV	6,9 mV	3,0 mV	17,3 mV
1400	1,1 mV	-13,6 mV	10,2 mV	-2,8 mV
1500	3,3 mV	-9,7 mV	9,7 mV	-4,0 mV

**Tabelle 5.11:** Potentialdifferenzen der Keramikkombinationen, Teil 2. Positive Polarität liegt an der oberen Keramik an.

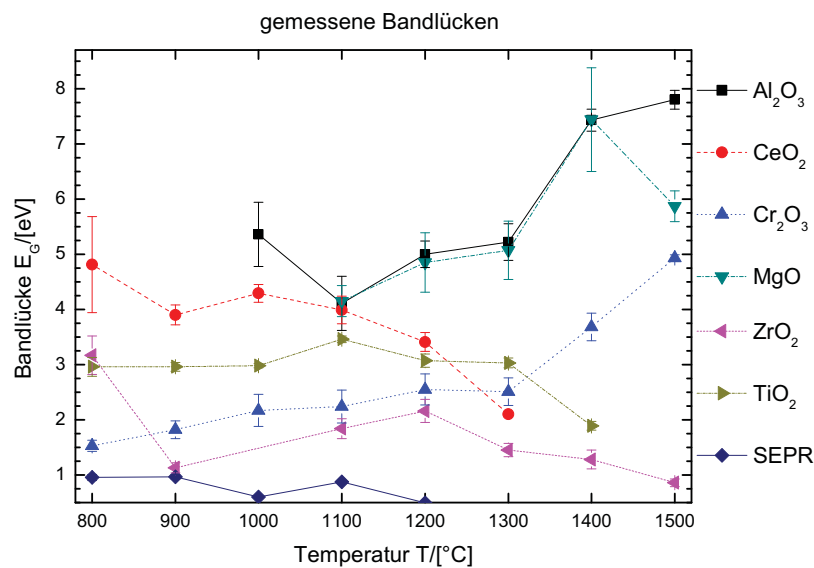
T/[°C]	Keramikprobe		
	ZrO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SEPR
800	-1,9 mV	1,7 mV	40,6 mV
900	-0,8 mV	25,2 mV	66,2 mV
1000	0,0 mV	2,9 mV	57,2 mV
1100	-0,4 mV	2,2 mV	77,6 mV
1200	-0,1 mV	2,1 mV	107,0 mV
1300	-0,4 mV	2,7 mV	97,3 mV
1400	-0,2 mV	2,2 mV	29,6 mV
1500	-0,5 mV	1,2 mV	-78,2 mV

**Tabelle 5.12:** Potentialdifferenzen der Keramikkombinationen, Teil 3. Positive Polarität liegt an der oberen Keramik an.

## 5.3 Gemessene Bandstrukturen

### 5.3.1 Bandlücken

Für alle Einzelkeramiken wurde der Abfall des Gleichstromwiderstandes in 100 °C-Schritten untersucht und daraus die Bandlücke berechnet. Die Werte für die Bandlücke sind in Tabelle 5.13 eingetragen und in Abbildung 5.9 dargestellt. Die Bandlücken von Aluminiumoxid, Chromoxid und Magnesiumoxid scheinen dabei tendenziell mit steigender Temperatur anzusteigen, während sie für die übrigen Keramiken eher mit steigender Temperatur absinken. Mit Bandlücken zwischen 0,9 eV und 3,2 eV zeigen Titandioxid, Zirkoniumoxid und insbesondere SEPR sehr stark ausgeprägte Halbleitereigenschaften im gesamten Temperaturbereich. Außer für die höchsten Temperaturen gilt dies auch für Chromoxid, und außer für die niedrigsten Temperaturen gilt es auch für Ceroxid. Aluminiumoxid und Magnesium-



**Abbildung 5.9:** Bandlücken der Einzelkeramiken in eV, mit Fehlerbalken aus der Kurvenanpassung.

T/[°C]	Keramikprobe						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SEPR
800		4,8 eV ±0,9 eV	1,5 eV ±0,1 eV	-	3,2 eV ±0,4 eV	3,0 eV ±0,2 eV	1,0 eV ±0,1 eV
900	-	3,9 eV ±0,2 eV	1,8 eV ±0,2 eV	-	1,1 eV ±0,1 eV	3,0 eV ±0,1 eV	1,0 eV ±0,1 eV
1000	5,4 eV ±0,6 eV	4,3 eV ±0,2 eV	2,2 eV ±0,3 eV	-	-	3,0 eV ±0,1 eV	0,6 eV ±0,1 eV
1100	4,1 eV ±0,5 eV	4,0 eV ±0,3 eV	2,2 eV ±0,3 eV	4,2 eV ±0,3 eV	1,9 eV ±0,2 eV	3,5 eV ±0,1 eV	0,9 eV ±0,1 eV
1200	5,0 eV ±0,2 eV	3,4 eV ±0,2 eV	2,6 eV ±0,3 eV	4,9 eV ±0,6 eV	2,2 eV ±0,2 eV	3,1 eV ±0,1 eV	-
1300	5,2 eV ±0,3 eV	2,1 eV ±0,1 eV	2,5 eV ±0,3 eV	5,1 eV ±0,5 eV	1,5 eV ±0,1 eV	3,0 eV ±0,1 eV	-
1400	7,4 eV ±0,2 eV	-	3,7 eV ±0,3 eV	7,4 eV ±0,9 eV	1,3 eV ±0,2 eV	1,9 eV ±0,1 eV	-
1500	7,8 eV ±0,2 eV	-	4,9 eV ±0,1 eV	5,9 eV ±0,3 eV	0,9 eV ±0,1 eV	-	-

**Tabelle 5.13:** Bandlücken der Einzelkeramiken in eV, mit statistischem Fehler aus Kurvenanpassung. -: nicht messbar.

oxid hingegen befinden sich auch bei diesen hohen Temperaturen ihrer Bandlücke nach zu urteilen noch im Übergangsbereich zwischen Halbleitern und Isolatoren.

Die Reihung der Keramiken nach ihrer Bandlücke entspricht auch grob ihren Leitfähigkeiten. Abweichungen hiervon können auf unterschiedliche effektive Massen der Ladungsträger in den Leitungsbändern, Verunreinigungen des Keramikmaterials und die unterschiedlichen Körnigkeit und Porosität zurückzuführen sein, welche alle die Leitfähigkeit des Materials beeinflussen.

## 5.4 Austrittsarbeiten

### 5.4.1 Parallele Messung

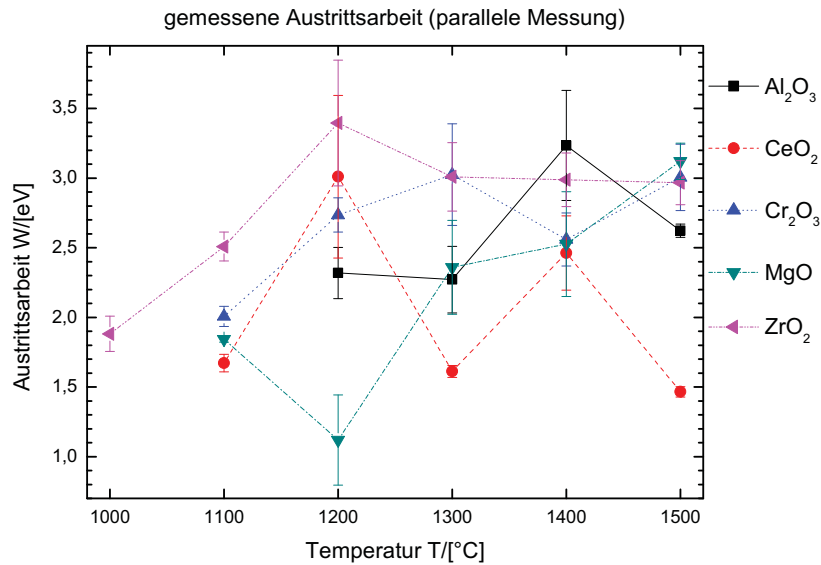
Die Ergebnisse der Messung der Austrittsarbeiten der Einzelkeramiken bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1500 °C in 100 °C-Schritten unter Nutzung der Methode der parallelen Messung (siehe Abschnitt 4.2.1) sind in Tabelle 5.14 und in Abbildung 5.10 dargestellt. Mit der Methode der parallelen Messung wurden nur die Hauptkeramiken Aluminiumoxid, Ceroxid, Chromoxid, Magnesiumoxid und Zirkoniumoxid vermessen. Bei Temperaturen unterhalb von 1100 °C war keine der Messungen erfolgreich, da offenbar noch nicht genügend Ladungsträger zwischen den Elektroden vorhanden waren und somit der Widerstand den Messbereich des

T/[°C]	Keramikprobe				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>
1100	-	1,7 eV ±0,1 eV	2,0 eV ±0,1 eV	1,8 eV ±0,1 eV	2,5 eV ±0,1 eV
1200	2,3 eV ±0,2 eV	3,0 eV ±0,6 eV	2,7 eV ±0,1 eV	1,1 eV ±0,3 eV	3,4 eV ±0,5 eV
1300	2,7 eV ±0,3 eV	1,6 eV ±0,1 eV	3,0 eV ±0,4 eV	2,4 eV ±0,3 eV	3,0 eV ±0,2 eV
1400	3,2 eV ±0,4 eV	2,5 eV ±0,3 eV	2,6 eV ±0,2 eV	2,5 eV ±0,4 eV	3,0 eV ±0,2 eV
1500	2,6 eV ±0,1 eV	1,5 eV ±0,1 eV	3,0 eV ±0,2 eV	3,1 eV ±0,1 eV	3,0 eV ±0,2 eV

**Tabelle 5.14:** Austrittsarbeiten nach Parallelmessung, mit statistischem Fehler aus Kurvenanpassung. -: nicht messbar.

Multimeters überschritt. Die angegebenen Fehler ergeben sich aus der Anpassung mit gnuplot. Alle gemessenen Austrittsarbeiten liegen deutlich unter der niedrigsten in der Literatur zu findenden Angabe für Platin von 5,12 eV (siehe Abschnitt 2.3), so dass eine Beeinflussung der Messung durch aus den Messelektroden austretende Elektronen unwahrscheinlich erscheint.

Betrachtet man die Messergebnisse nach der parallelen Methode, so zeigen die Austrittsarbeiten der meisten Keramiken eine mit der Temperatur im Allgemeinen ansteigende Tendenz. Zirkoniumoxid liegt immer im obersten Bereich der Austrittsarbeiten. Diese steigt von 2,5 eV bei einer Temperatur von 1100 °C über einen mit einem recht hohen Fehler behafteten Ausreißer nach oben auf 3,3 eV bei 1200 °C auf einen Werte von konstant 3,0 eV im Temperaturbereich von 1300 °C bis 1500 °C. Eine ähnliche Tendenz auf etwas niedrigerem Niveau ist bei Chromoxid zu erkennen. Hier steigt die Austrittsarbeit von 2,0 eV bei einer Temperatur von 1100 °C auf ein Plateau (innerhalb der Messgenauigkeit) von 2,8 eV bei Temperaturen von 1200 °C und mehr. Eine Plateaubildung um 2,8 eV ist auch bei Aluminiumoxid anzunehmen, wobei der Anstieg auf dieses Plateau erst bei etwas höheren Temperaturen einsetzt. Magnesiumoxid zeigt, außer bei 1500 °C, die niedrigsten Austrittsarbeiten, aber auch den stärksten Anstieg mit steigender Temperatur. Die Werte für Ceroxid schwanken ungewöhnlich stark, wobei bei den Einzelmessungen nur sehr geringe statistische Fehler auftreten. Tendenziell scheint erkennbar, dass bei niedrigen und mittleren Temperaturen die Austrittsarbeit von

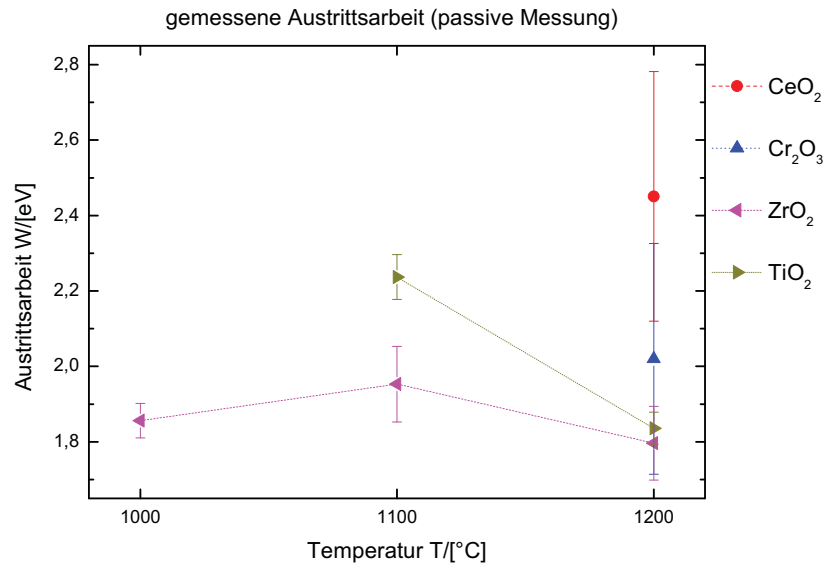


**Abbildung 5.10:** Austrittsarbeiten nach Parallelmessung in eV, mit Fehlerbalken aus der Kurvenanpassung.

Ceroxid im mittleren Bereich liegt (um 2,3 eV) und dass diese, anders als die übrigen Keramiken, mit steigender Temperatur leicht abfällt, so dass bei hohen Temperaturen Ceroxid die niedrigste Austrittsarbeit aufzuweisen scheint.

#### 5.4.2 Passive Messung

Die Messung der Austrittsarbeiten nach der passiven Methode stellte eine Weiterentwicklung der parallelen Methode dar, in der für die Zuleitung der beiden Platindrähte nun zwei verschiedene Aluminiumoxidstäbe verwendet wurden, um ohmsche Leitung zwischen den Platindrähten über das heiße Aluminiumoxid zu verhindern. Da die Messungen aus unbekannten Gründen bei Temperaturen über 1200 °C trotz mehrfacher Wiederholungsmessungen keine messbaren Resultate lieferte und die zuverlässige Fixierung der Elektroden sich als schwierig erwies,



**Abbildung 5.11:** Austrittsarbeiten nach Passivmessung in eV, mit Fehlerbalken aus der Kurvenanpassung.

konnten nur wenige Messungen mit dieser Methode erfolgreich ausgewertet werden. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 5.15 und in Abbildung 5.11 dargestellt.

Bei den erfolgreichen Messungen zeigen die vermessenen Keramiken Chromoxid, Zirkoniumoxid und Titandioxid innerhalb der Messgenauigkeit Werte um 2 eV. Nur für Ceroxid ergibt sich bei der einzigen erfolgreichen Messung bei 1200 °C ein deutlich größerer Wert von 2,5 eV. Diese Messergebnisse deuten grundsätzlich auf ein Funktionieren dieser Messmethode hin, da sich nicht für alle Messungen derselbe Wert ergab. Auch stehen die Ergebnisse nicht grundsätzlich im Widerspruch zu den Ergebnissen aus der Parallelmethode, die bei niedrigeren Temperaturen tendenziell niedrigere Austrittsarbeiten und bei Ceroxid ein recht schwankendes Verhalten ergeben hatten. Angesichts der geringen Zahl der Messergebnisse können diese Ergebnisse für sich alleine stehend schwerlich genauer diskutiert werden.



T/[°C]	Keramikprobe			
	CeO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
1000	-	-	1,9 eV ±0,1 eV	-
1100	-	-	2,0 eV ±0,1 eV	2,2 eV ±0,1 eV
1200	2,5 eV ±0,3 eV	2,0 eV ±0,3 eV	1,8 eV ±0,1 eV	1,8 eV ±0,1 eV

**Tabelle 5.15:** Austrittsarbeiten nach Passivmessung, mit statistischem Fehler aus Kurvenanpassung. -: nicht messbar.

### 5.4.3 Spannungsunterstützte Messung

Bei der spannungsunterstützten Methode wurde die Verwendung von zwei Aluminiumoxidstäben pro Keramikprobe beibehalten und zusätzlich eine den Elektronenaustritt unterstützende Spannung angelegt. Aus Gleichung 2.15 auf Seite 23 in Abschnitt 2.3 folgt unter Annahme eines Plattenkondensators mit angelegter Spannung  $U$  und Plattenabstand  $d$  in  $z$ -Richtung mit dem zugehörigen Feld  $\vec{E} = \frac{U}{d} \vec{e}_z$  mit der Gleichung

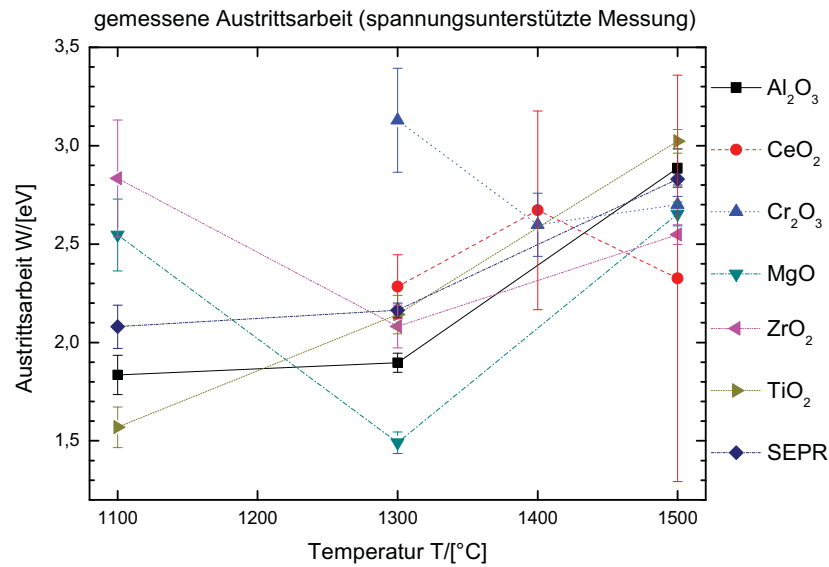
$$\Delta\Phi = \sqrt{\frac{e^3 U}{4\pi\epsilon_0 d}} = 3,79 \cdot 10^{-5} \cdot \sqrt{\frac{U/[V]}{d/[m]}} \text{ eV} \quad (5.5)$$

und den für die Messungen gewählten Parametern  $U=3 \text{ V}$  und  $d=1 \text{ cm}$  somit aus 5.5 für die Erniedrigung der Austrittsarbeit ein Wert von

$$\Delta\Phi = 3,28 \cdot 10^{-4} \text{ eV}. \quad (5.6)$$

Dieser wurde in den Messwerten bereits berücksichtigt. Der hauptsächliche Grund für die größere Zuverlässigkeit der spannungsunterstützten Messmethode im Vergleich zur passiven Messmethode liegt aber vermutlich im Abzug der bereits ausgetretenen Elektronen, die damit alle zur Ladungsträgerdichte zwischen den Elektroden beitragen und auch den Austritt weiterer Elektronen nicht stören.

Mit der spannungsunterstützten Methode wurden alle Keramiken, also die Hauptkeramiken Aluminiumoxid, Ceroxid, Chromoxid, Magnesiumoxid und Zirkoniu-



**Abbildung 5.12:** Austrittsarbeiten nach spannungsunterstützter Messung in eV, mit Fehlerbalken aus der Kurvenanpassung.

T/[°C]	Keramikprobe						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SEPR
1100	1,8 eV ±0,1 eV	-	-	2,5 eV ±0,2 eV	2,8 eV ±0,3 eV	1,6 eV ±0,1 eV	2,1 eV ±0,1 eV
1300	1,9 eV ±0,1 eV	2,3 eV ±0,2 eV	3,1 eV ±0,3 eV	1,5 eV ±0,1 eV	2,1 eV ±0,1 eV	2,1 eV ±0,1 eV	2,2 eV ±0,1 eV
1400	-	2,7 eV ±0,5 eV	2,6 eV ±0,2 eV	-	-	-	-
1500	2,9 eV ±0,1 eV	2 eV ±1 eV	2,7 eV ±0,1 eV	2,7 eV ±0,1 eV	2,5 eV ±0,1 eV	3,0 eV ±0,1 eV	2,8 eV ±0,1 eV

**Tabelle 5.16:** Austrittsarbeiten nach spannungsunterstützter Messung, mit statistischem Fehler aus Kurvenanpassung. -: nicht messbar.

moxid vermessen, und zusätzlich auch Titandioxid und SEPR. Messungen unterhalb einer Temperatur von 1100 °C und auch einige wenige Messungen über dieser Temperatur waren nicht erfolgreich.

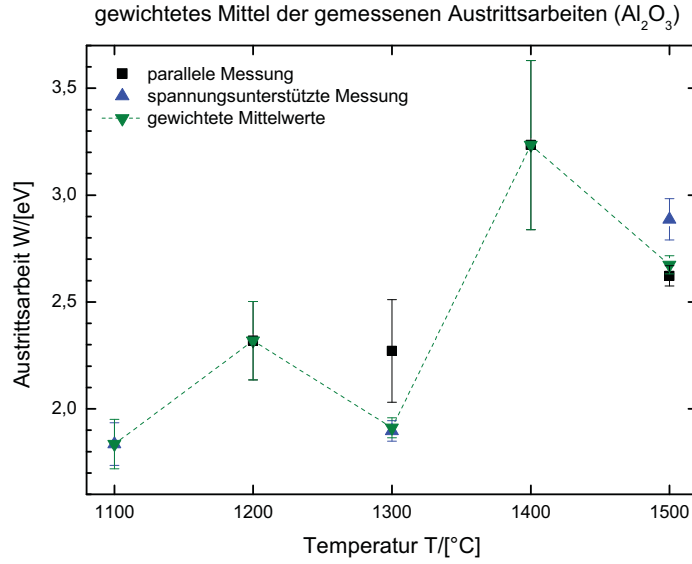
Die Ergebnisse der Messungen deuten wiederum auf einen generellen Anstieg der Austrittsarbeiten mit der Temperatur hin. Diese Tendenz zeigt sich klar bei den drei Keramiken mit der am deutlichsten ausgeprägten Temperaturabhängigkeit, nämlich Aluminiumoxid, Titandioxid und SEPR. Er zeigte sich ebenfalls bei Cer-oxid, wenn man den mit einem besonders großen Fehler behafteten Wert für eine Temperatur von 1500 °C beachtet. Aluminiumoxid zeigt einen Anstieg der Austrittsarbeit nach der spannungsunterstützten Messmethode von 1,8 eV bei einer Temperatur von 1100 °C über 1,9 eV bei einer Temperatur von 1300 °C auf 2,9 eV bei einer Temperatur von 1500 °C. Für Titandioxid und SEPR sind die Werte bei den entsprechenden Temperaturen 1,6 eV, 2,1 eV und 3,0 eV beziehungsweise 2,1 eV, 2,2 eV und 2,8 eV. Hierbei handelt es sich um die niedrigsten der Austrittsbereiche bei den Temperaturen unter 1400 °C und um die höchsten bei höheren Temperaturen. Als Chromaluminiumoxid-Zirkoniumoxid-Mischkeramik zeigt SEPR wiederum ein Verhalten, welches im Temperaturbereich unterhalb von 1400 °C eher dem von Zirkoniumoxid zu ähneln scheint und oberhalb dieser Temperatur eher dem von Chromoxid.

#### 5.4.4 Vergleich und Mittelung

Um einen möglichst vollständigen Datensatz zu haben und den statistischen Fehler zu verkleinern, ist es möglich, die Messergebnisse aus den drei verschiedenen Methoden zur Ermittlung der Austrittsarbeit zusammenzufassen. Berechnet man einen Mittelwert  $x$  aus  $N$  Werten  $x_i$ , welche mit Fehlern  $\sigma_i$  belastet sind, so gewichtet man die Werte mit dem Faktor  $\sigma_i^{-2}$  und erhält somit [121] das gewichtete Mittel

$$x = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\sigma_i^2}}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (5.7)$$

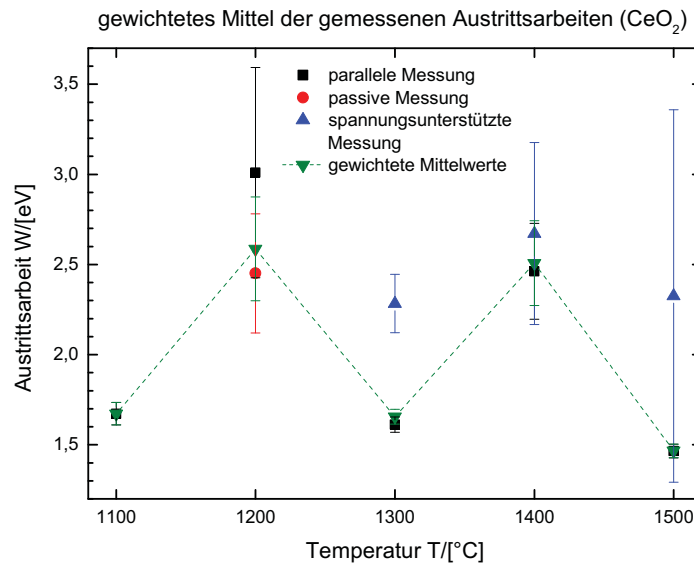
mit dem Fehler



**Abbildung 5.13:** Austrittsarbeiten von Aluminiumoxid nach den verschiedenen Messmethoden und der gewichtete Mittelwert.

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2}}}. \quad (5.8)$$

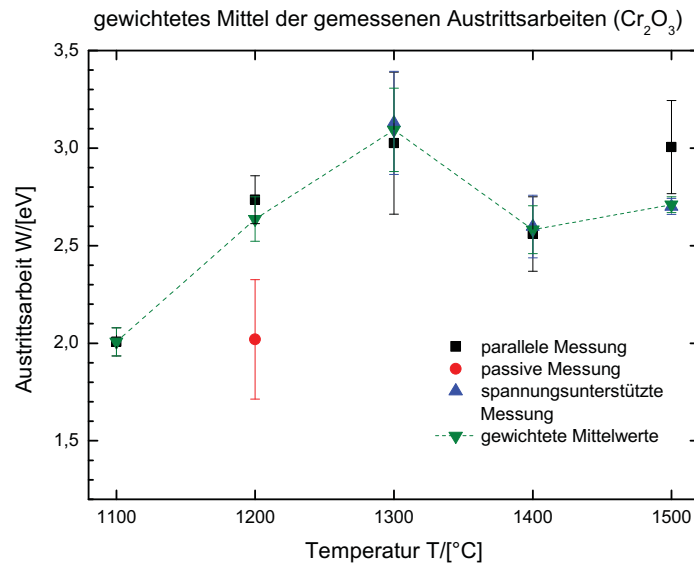
Für Aluminiumoxid sind die Werte für die Austrittsarbeiten gemäß der verschiedenen Messmethoden und die sich daraus ergebenden gemittelten Werte in Abbildung 5.13 dargestellt. Unterhalb von 1400 °C scheint die Austrittsarbeit innerhalb der Messgenauigkeit auf einem Wert von etwa 2,1 eV zu verharren um dann mit einer Steigung von etwa 1 eV alle 200 °C anzusteigen. Innerhalb der Messgenauigkeit sind die gemittelte Kurve und die Werte der Einzelmessungen recht gut verträglich, wobei der statistische Fehler möglicherweise ein wenig unterschätzt wurde.



**Abbildung 5.14:** Austrittsarbeiten von Ceroxid nach den verschiedenen Messmethoden und der gewichtete Mittelwert.

Für Aluminiumoxid sind die Werte für die Austrittsarbeiten gemäß der verschiedenen Messmethoden und die sich daraus ergebenden gemittelten Werte in Abbildung 5.14 dargestellt. Die auf-und-ab-Bewegung der gemessenen Austrittsarbeiten zeigt sich sowohl für die Werte aus der parallelen Messmethode als auch, wenn auch in geringerem Umfang, aus den Werten aus der spannungsunterstützten Messmethode. Mit Ausnahme des Wertes aus der spannungsunterstützten Messung bei 1300 °C sind alle Werte innerhalb der Messfehler sehr gut miteinander und mit dem gemittelten Ergebnis verträglich.

Die Werte für die verschiedenen Messmethoden und die daraus folgende Mittelung für Chromoxid sind in Abbildung 5.15 dargestellt. Die Messergebnisse und die Mittelung sind, mit Ausnahme des am stärksten abweichenden Wertes aus der parallelen Messmethode bei 1200 °C, in sehr guter Übereinstimmung miteinander. Die Austrittsarbeit von Chromoxid scheint bei einer Temperatur von 1100 °C bei

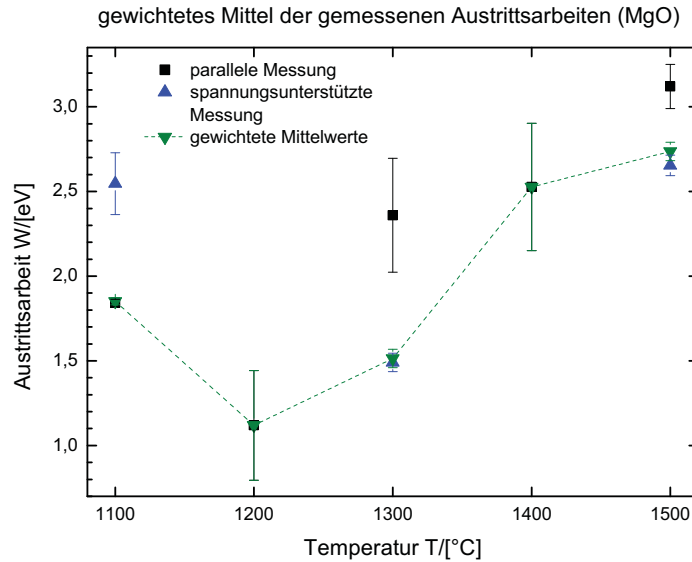


**Abbildung 5.15:** Austrittsarbeiten von Chromoxid nach den verschiedenen Messmethoden und der gewichtete Mittelwert.

ungefähr 2 eV zu liegen und dann bis zur Temperatur von 1300 °C auf etwa 2,8 eV anzusteigen und dort zu verbleiben.

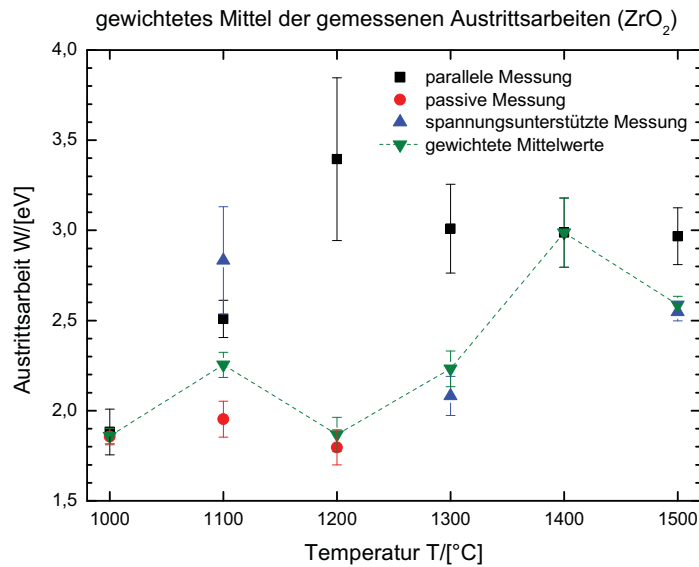
Im Falle von Magnesiumoxid liegen Werte aus der parallelen und aus der spannungsunterstützten Messmethode vor, wie in Abbildung 5.16 ersichtlich ist. Die Abweichungen sind etwas größer als mit den aus den Kurvenanpassungen erhaltenen Fehlern verträglich, aber die Messwerte zeigen vergleichbare Tendenzen. Wie bei den anderen Keramiken scheinen die Messwerte aus den spannungsunterstützten Messungen etwas geringere Fehler zu haben und etwas schwächer mit der Temperatur zu schwanken. Die Messwerte nach beiden Methoden zeigen einen Abfall der Austrittsarbeit für niedrige und einen Anstieg für höhere Temperaturen, wobei der Umkehrpunkt um 100 °C verschoben ist.

Im Falle von Zirkoniumoxid ergeben die drei verschiedenen Messmethoden deutlich voneinander abweichende Ergebnisse, wie in Abbildung 5.17 zu sehen ist. Im Vergleich zur im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1500 °C vollständigen



**Abbildung 5.16:** Austrittsarbeiten von Magnesiumoxid nach den verschiedenen Messmethoden und der gewichtete Mittelwert.

Kurve der Messwerte aus der parallelen Methode beginnen die Kurven der beiden anderen Kurven bei ihren ersten Messwerten fast bei den gleichen Werten, bewegen sich dann aber bei steigenden Temperaturen praktisch seitwärts, anstatt den weiteren Anstieg der gemessenen Austrittsarbeiten nach der parallelen Methode bis zur Temperatur von 1200 °C mitzumachen. Die passive Messmethode scheint ein Plateau für die Austrittsarbeitswerte bei etwa 1,9 eV zu ergeben, obwohl bei hohen Temperaturen hier keine Messwerte mehr vorliegen und die Annahme eines Plateaus bei höheren Temperaturen daher nur eine Annahme ist. Das Plateau der spannungsunterstützten Messung liegt bei ungefähr 2,5 eV und das für die mit der parallelen Messmethode gewonnenen Messwerte bei ungefähr 3 eV. Eine Ursache für dieses ungewöhnliche Verhalten ist nicht ersichtlich. Die Mittelung ergibt unter Berücksichtigung der aus der Kurvenanpassung stammenden Fehlerwerte eine Kurve, von der viele Messwerte deutlich weiter abweichen als nach den Fehlerbalken zu erwarten wäre. Während die gemittelte Austrittsarbeit bis zu einer Temperatur von 1300 °C um einen Wert von ungefähr 2,1 eV zu schwanken



**Abbildung 5.17:** Austrittsarbeiten von Zirkoniumoxid nach den verschiedenen Messmethoden und der gewichtete Mittelwert.

scheint, steigt sie zwischen 1300 °C und 1400 °C dann auf etwa 3 eV an, um danach wieder ein wenig abzufallen.

Die verschiedenen Messwerte und die Mittelung für Titandioxid ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Hier gibt es nur bei einer Temperatur von 1100 °C Messwerte aus zwei verschiedenen Messmethoden, und diese zeigen eine deutliche Abweichung. Für die Temperatur von 1200 °C liegt der Messwert nach der passiven Messmethode interessanterweise exakt auf der Kurve der Messwerte aus der spannungsunterstützten Methode, für die bei genau dieser Temperatur kein Messwert existiert. In der Mittelung zeigt sich ein Anstieg der für niedrige Temperaturen unter 2 eV liegenden Austrittsarbeit auf eine im Vergleich sehr hohe Austrittsarbeit von etwa 3 eV bei einer Temperatur von 1500 °C.

Für SEPR gibt es nur Messwerte aus den spannungsunterstützten Messungen, so dass ein Vergleich und eine Mittelung nicht möglich ist.

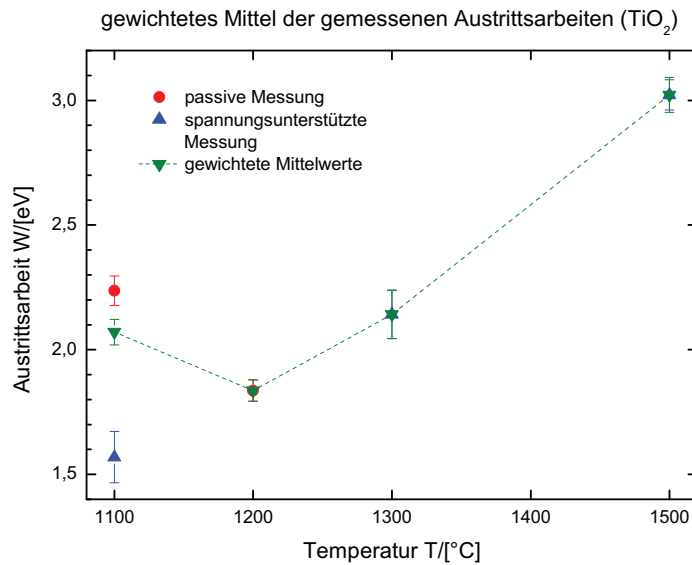


T/[°C]	Keramikprobe			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
1000	-	-	-	-
1100	1,8 eV	1,7 eV	2,0 eV	1,9 eV
	±0,1 eV	±0,1 eV	±0,1 eV	±0,1 eV
1200	2,3 eV	2,6 eV	2,6 eV	1,1 eV
	±0,2 eV	±0,3 eV	±0,1 eV	±0,3 eV
1300	1,9 eV	1,7 eV	3,1 eV	1,5 eV
	±0,1 eV	±0,1 eV	±0,2 eV	±0,1 eV
1400	3,2 eV	2,5 eV	2,6 eV	2,5 eV
	±0,4 eV	±0,2 eV	±0,1 eV	±0,4 eV
1500	2,7 eV	1,5 eV	2,7 eV	2,7 eV
	±0,1 eV	±0,1 eV	±0,1 eV	±0,1 eV

**Tabelle 5.17:** Gemittelte Austrittsarbeiten, Teil 1, mit statistischem Fehler aus Fehlerfortpflanzung. -: keine Messdaten vorhanden.

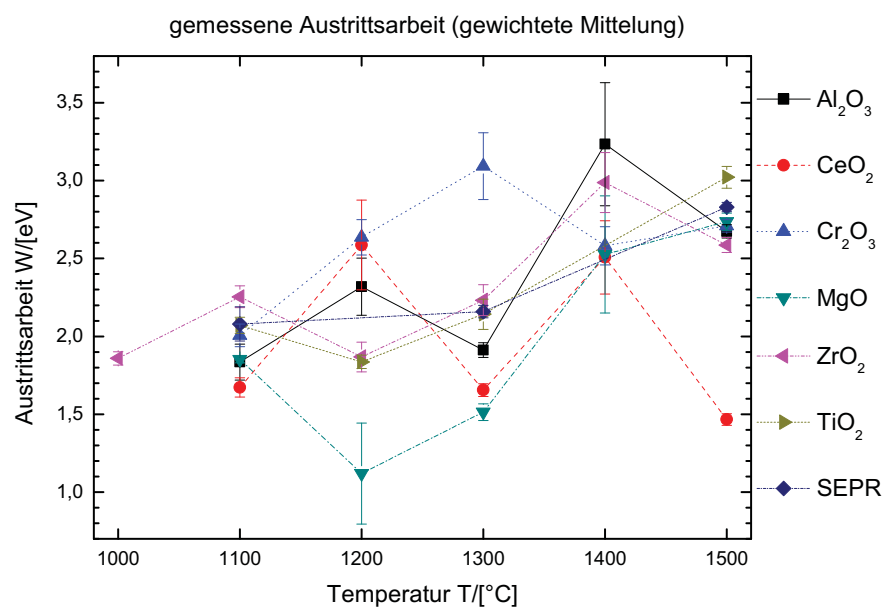
T/[°C]	Keramikprobe		
	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SEPR
1000	1,7 eV	-	-
	±0,1 eV		
1100	2,3 eV	2,1 eV	2,1 eV
	±0,1 eV	±0,1 eV	±0,1 eV
1200	1,9 eV	1,8 eV	-
	±0,1 eV	±0,1 eV	
1300	2,2 eV	2,1 eV	2,2 eV
	±0,1 eV	±0,1 eV	±0,1 eV
1400	3,0 eV	-	-
	±0,2 eV		
1500	2,6 eV	3,0 eV	2,8 eV
	±0,1 eV	±0,1 eV	±0,1 eV

**Tabelle 5.18:** Gemittelte Austrittsarbeiten, Teil 2, mit statistischem Fehler aus Fehlerfortpflanzung. -: keine Messdaten vorhanden.



**Abbildung 5.18:** Austrittsarbeiten von Zirkoniumoxid (oben) und Titandioxid (unten) nach den verschiedenen Messmethoden und der gewichtete Mittelwert.

Die gemittelten Werte für die Austrittsarbeiten sind für alle Keramiken zusammen in den Tabellen 5.17 und 5.18 sowie in Abbildung 5.19 zusammengefasst. In der Tendenz bestätigt sich die Zunahme der Austrittsarbeit mit der Temperatur, wovon allerdings Ceroxid mit seiner schwankenden, in der Tendenz aber konstanten bis leicht sinkenden Austrittsarbeit abweicht. Die gemessenen Unterschiede zwischen den Keramiken sind nicht sehr groß. Die Ergebnisse deuten aber darauf hin, dass Chromoxid und Zirkoniumoxid eine vergleichbar hohe Austrittsarbeit haben, Ceroxid und Magnesiumoxid eine vergleichbar niedrige.



**Abbildung 5.19:** gemittelte Austrittsarbeiten in eV, mit Fehlerbalken aus der Fehlerfortpflanzung.

### 5.4.5 Fermi-niveau

Die Tiefe des Fermi-niveaus unterhalb des Vakuum-niveaus  $E_{vac} - E_F$  und die Valenzbandoberkante  $E_{vac} - E_V$  berechnen sich aus der Bandlücke  $E_G$  und der Austrittsarbeit  $\Phi$  mit den im Abschnitt 2.2 gemachten Einschränkungen gemäß

$$E_{vac} - E_F = \Phi + \frac{E_G}{2}, \quad E_{vac} - E_V = \Phi + E_G \quad (5.9)$$

Die Fehler auf Fermi-niveau und Valenzbandunterkante errechnen sich gemäß Fehlerfortpflanzung für Funktionen  $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ , die von mit Fehlern  $\sigma_i$  behafteten Werten  $x_i$  mit  $i = 1 \dots N$  abhängen, gemäß

$$\sigma_f(x_1^0, x_2^0, \dots, x_N^0) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left( \sigma_i(x_1^0, x_2^0, \dots, x_N^0) \cdot \frac{\partial f}{\partial x_i} \Big|_{x_1^0, x_2^0, \dots, x_N^0} \right)^2}, \quad (5.10)$$

wobei  $\sigma_f(x_0)$  der Fehler auf die Funktion  $f$  an der Stelle  $x_0$  ist [121].

Die so berechnete Tiefe des Fermi-niveaus der Keramiken unterhalb des Vakuum-niveaus ist in Tabelle 5.19 verzeichnet und in Abbildung 5.20 dargestellt. Als Wert für die Austrittsarbeit wurde hierzu der gemittelte Wert verwendet, um möglichst viele Datenpunkte zur Verfügung zu haben, denn die Lage von Fermi-niveau und Valenzbandoberkante kann nur bei Vorhandensein sowohl eines Wertes für die Bandlücke, als auch eines Wertes für die Austrittsarbeit der jeweiligen Keramik bei der jeweiligen Temperatur berechnet werden. Die Tiefe des Fermi-niveaus ist interessant, da sie oft synonym zum Begriff der Austrittsarbeit verwendet wird.

Zirkoniumoxid zeichnet sich als Keramik mit einem besonders geringen Abstand zwischen Vakuum-niveau und Fermi-niveau aus. Das Fermi-niveau liegt hierbei etwas über 3 eV unterhalb des Vakuum-niveaus. Dasselbe gilt möglicherweise auch für die Zirkoniumoxid enthaltene Mischkeramik SEPR, allerdings liegt hier nur ein einziger Datenpunkt bei 1100 °C vor. Bei dieser Temperatur ist SEPR sogar die Keramik mit dem am dichtesten am Vakuum-niveau liegenden Fermi-niveau.

Ceroxid zeigt erwartungsgemäß ein unregelmäßiges Verhalten, welches von den schwankenden Messwerten für die Austrittsarbeit herrührt. Der Mittelwert der Schwankungen liegt bei 3,5 eV mit einer Schwankungsbreite von 0,8 eV, womit der Mittelwert für das Fermi-niveau exakt dem in der Literatur gefundenen Wert

T/[°C]	Keramikprobe						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SEPR
1100	3,9 eV ±0,2 eV	3,7 eV ±0,1 eV	3,1 eV ±0,2 eV	3,9 eV ±0,1 eV	3,2 eV ±0,1 eV	3,80 eV ±0,06 eV	2,5 eV ±0,1 eV
1200	4,8 eV ±0,2 eV	4,3 eV ±0,3 eV	3,9 eV ±0,2 eV	3,5 eV ±0,4 eV	2,9 eV ±0,1 eV	3,37 eV ±0,07 eV	-
1300	4,5 eV ±0,2 eV	2,7 eV ±0,1 eV	4,4 eV ±0,2 eV	4,0 eV ±0,3 eV	3,0 eV ±0,1 eV	3,7 eV ±0,1 eV	-
1400	6,9 eV ±0,4 eV	-	4,4 eV ±0,2 eV	6,2 eV ±0,6 eV	3,6 eV ±0,2 eV	-	-
1500	6,6 eV ±0,1 eV	-	5,17 eV ±0,05 eV	5,7 eV ±0,2 eV	3,0 eV ±0,1 eV	-	-

**Tabelle 5.19:** Tiefe des Fermi-niveaus unterhalb des Vakuum-niveaus in eV, mit statistischem Fehler aus Fehlerfortpflanzung. -: keine Messdaten vorhanden.

für die Austrittsarbeit entspricht. Je nach Definition fallen die beiden Konzepte zusammen, wie im Abschnitt 2.3 beschrieben.

Titandioxid zeigt im Temperaturbereich, für den Werte zur Verfügung stehen, das heißt bis einschließlich einer Temperatur von 1300 °C, einen Abstand zwischen Vakuum-niveau und Fermi-niveau von 3,4 - 3,8 eV und damit leicht unter dem niedrigsten Literaturwerte für die Austrittsarbeit von 3,87 eV, aber in guter Übereinstimmung mit den bekannten Werten für Titandioxidnanopartikel bei einer Temperatur von 800 °C von 3,4 eV.

Das Fermi-niveau von Chromoxid fällt fast gleichmäßig ab von 3,1 eV unter Vakuum-niveau bei einer Temperatur von 1100 °C auf 5,17 eV unter Vakuum-niveau bei einer Temperatur von 1500 °C.

Magnesiumoxid zeigt bei Temperaturen unterhalb von 1400 °C einen Abstand zwischen Fermi-niveau und Vakuum-niveau von 3,5 eV - 4,0 eV und damit im Bereich der Literaturwerte von 3,1 eV - 4,4 eV. Zwischen 1300 °C und 1400 °C fällt das Fermi-niveau ab und bildet darüber offenbar ein neues Plateau bei ungefähr 6 eV.

Das Verhalten von Aluminiumoxid ähnelt dem von Magnesiumoxid, allerdings sind die Werte ein wenig größer. Die Werte unterhalb des Abfalles auf das Hochtemperaturplateau liegen zwischen 3,9 eV und 4,8 eV und damit nahe dem Literaturwert von 4,7 eV. Bei hohen Temperaturen liegen die Werte ungefähr 0,8 eV unterhalb denen für Magnesiumoxid.

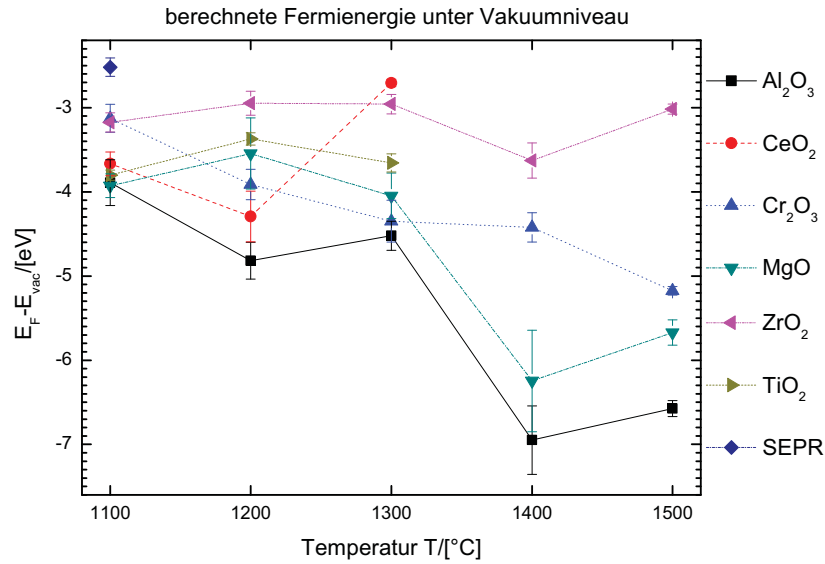


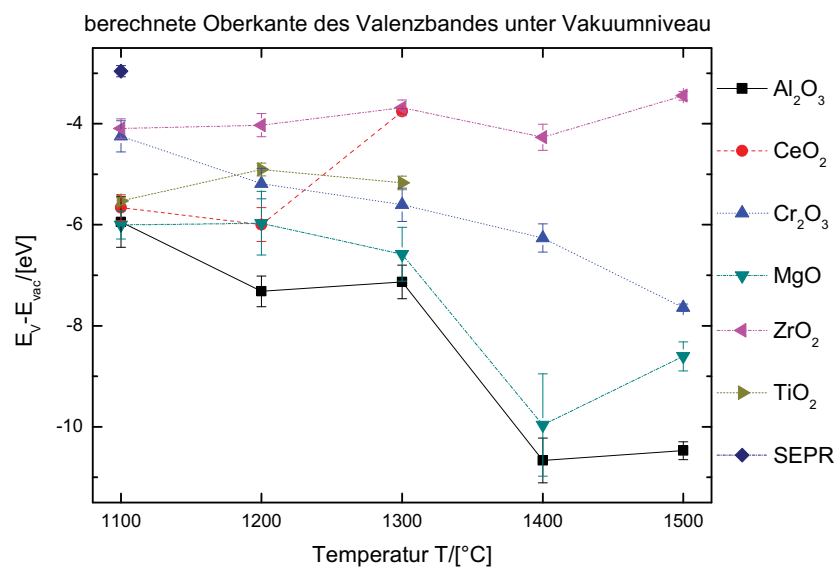
Abbildung 5.20: Tiefe der Fermienergie unterhalb des Vakuumniveaus in eV.

#### 5.4.6 Valenzband

Die bei hohen Temperaturen aus den Keramiken austretenden Elektronen kommen ursprünglich aus dem Valenzband. Die Tiefe der Valenzbandoberkante unter dem Vakuumniveau kann daher auch aussagekräftig für die thermoionischen Emissionsströme sein. Die aus den gemessenen Werten für die Bandlücken und Austrittsarbeiten zu berechnenden Werte der Tiefe der Valenzbänder sind in Tabelle 5.20 und in Abbildung 5.21 dargestellt. Die Energiedifferenzen zum Vakuumniveau sind erwartungsgemäß größer, aber die Verhältnisse zwischen den Keramiken und die Temperaturverläufe entsprechen innerhalb der Messgenauigkeit denen der Fermienergie der Keramiken aus Abschnitt 5.4.5.

T/[°C]	Keramikprobe						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SEPR
1100	5,9 eV ±0,5 eV	5,7 eV ±0,3 eV	4,2 eV ±0,3 eV	6,0 eV ±0,3 eV	4,1 eV ±0,2 eV	5,53 eV ±0,08 eV	3,0 eV ±0,1 eV
1200	7,3 eV ±0,3 eV	6,0 eV ±0,3 eV	5,2 eV ±0,3 eV	6,0 eV ±0,6 eV	4,0 eV ±0,2 eV	4,9 eV ±0,07 eV	-
1300	7,1 eV ±0,3 eV	3,8 eV ±0,1 eV	5,6 eV ±0,3 eV	6,6 eV ±0,5 eV	3,7 eV ±0,2 eV	5,2 eV ±0,1 eV	-
1400	10,7 eV ±0,4 eV	-	6,3 eV ±0,3 eV	10 eV ±1 eV	4,3 eV ±0,3 eV	-	-
1500	10,5 eV ±0,2 eV	-	6,64 eV ±0,07 eV	8,6 eV ±0,3 eV	3,4 eV ±0,1 eV	-	-

**Tabelle 5.20:** Tiefe der Valenzbandoberkanten unterhalb des Vakuumniveaus in eV, mit statistischem Fehler aus Fehlerfortpflanzung. -: keine Messdaten vorhanden.



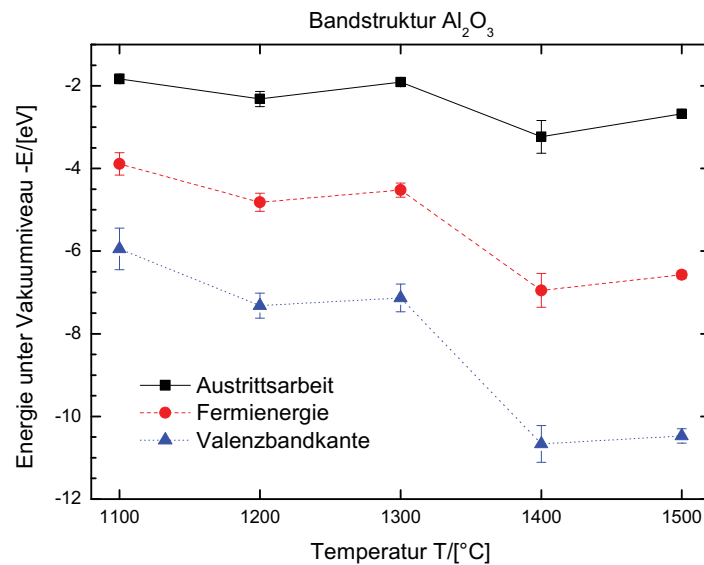
**Abbildung 5.21:** Tiefe der Valenzbandoberkante unterhalb des Vakuumniveaus in eV.

### 5.4.7 Rekonstruierte Bandstrukturen

Die Werte für die Tiefe der Leitungsbandunterkante unter Vakuumniveau (gemessene Austrittsarbeit), die Tiefe des Fermi-niveaus unter Vakuumniveau und die Tiefe der Valenzbandoberkante unter Vakuumniveau lassen sich auch für die einzelnen Keramiken zusammenfassen. Damit lässt sich näherungsweise (mit den in Abschnitt 2.2 gemachten Einschränkungen) die Bandstruktur bezogen auf das Vakuumniveau und seine Temperaturabhängigkeit im Messbereich rekonstruieren.

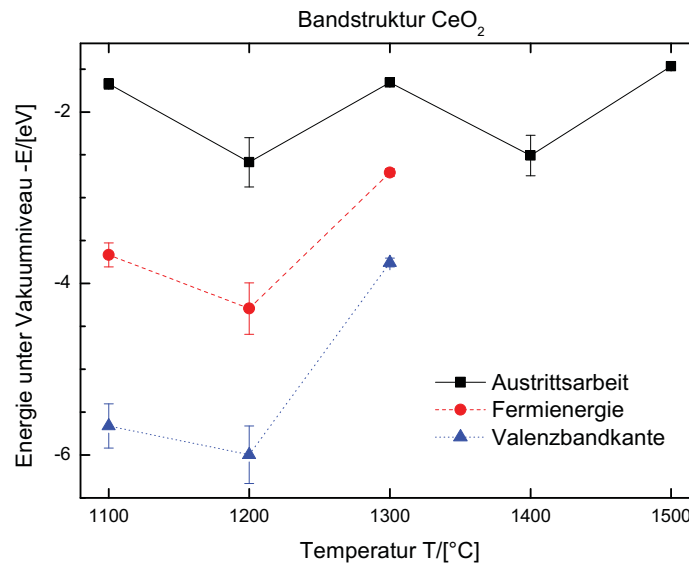
Die rekonstruierte Bandstruktur von Aluminiumoxid ist in Abbildung 5.22 dargestellt. Die Abstände zwischen den Bandstrukturen sind verhältnismäßig groß und wachsen tendenziell mit steigender Temperatur an, insbesondere in einer großen Stufe zwischen 1300 °C und 1400 °C.

Für Ceroxid ist die rekonstruierte Bandstruktur in Abbildung 5.23 dargestellt. Bei einer Temperatur von 1100 °C bis 1200 °C zeigt sie große Ähnlichkeit mit der



**Abbildung 5.22:** Rekonstruierte Bandstrukturen für Aluminiumoxid. Gezeigt ist die Lage der Bandstrukturen unterhalb des auf Null gesetzten Vakuumniveaus.





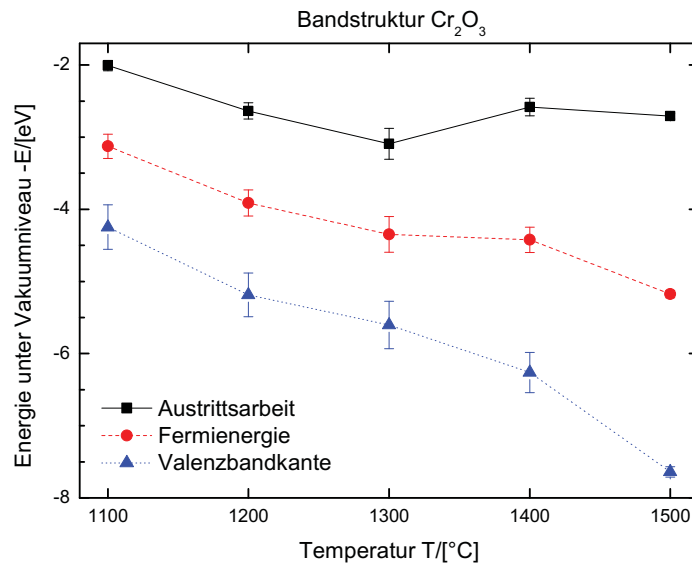
**Abbildung 5.23:** Rekonstruierte Bandstrukturen für Ceroxid. Gezeigt ist die Lage der Bandstrukturen unterhalb des auf Null gesetzten Vakuumniveaus.

von Aluminiumoxid, doch bis 1300 °C sinkt der Abstand zwischen Vakuumniveau und Valenzbandoberkante ab. Für größere Temperaturen stehen keine Daten zur Bandlücke mehr zur Verfügung, womit Fermienergie und Valenzbandunterkante nicht mehr berechenbar waren.

Die rekonstruierte Bandstruktur von Chromoxid ist in Abbildung 5.24 zu sehen. Die Bandstrukturen liegen bei einer Temperatur von 1100 °C verhältnismäßig dicht beieinander, aber ähnlich wie bei Aluminiumoxid steigt die Tiefe der Valenzbandoberkante mit steigender Temperatur an. Im Gegensatz zu Aluminiumoxid geschieht dies jedoch kontinuierlich und nicht in einer Stufe.

Für Magnesiumoxid ist die rekonstruierte Bandstruktur in Abbildung 5.25 dargestellt. Sie ist der Bandstruktur von Aluminiumoxid sehr ähnlich.

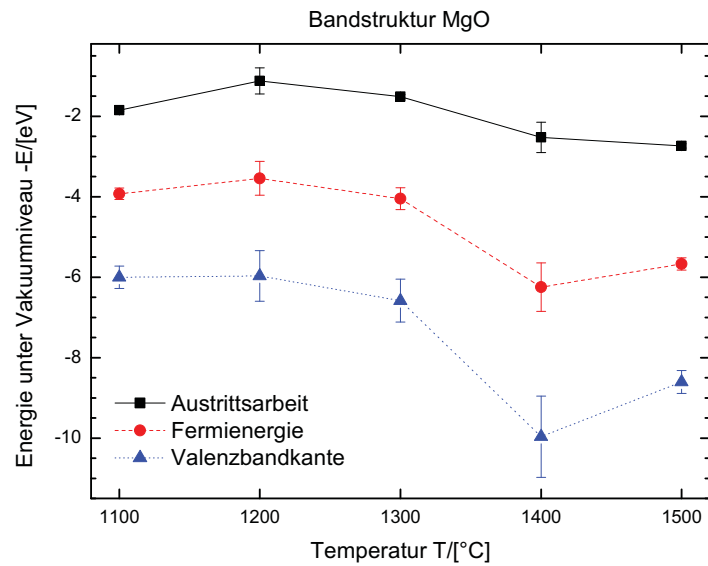
Die rekonstruierte Bandstruktur von Zirkoniumoxid wird in Abbildung 5.26 gezeigt. Bei Temperaturen von 1100 °C ist die Bandstruktur der von Chromoxid sehr



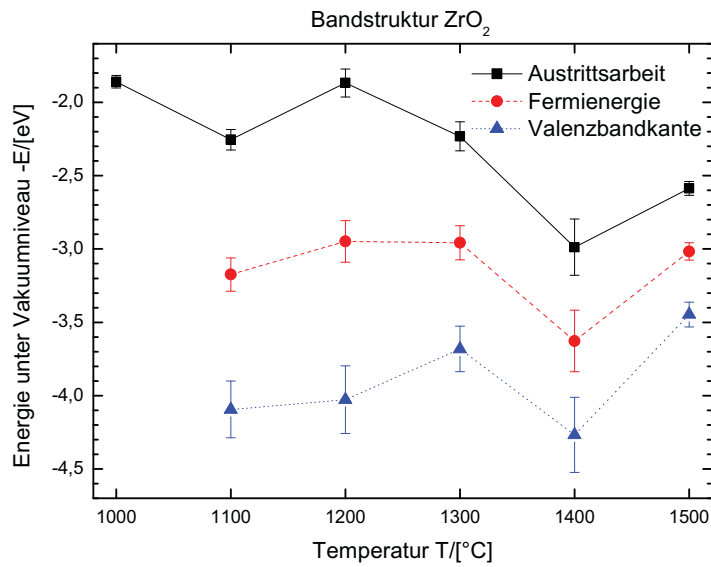
**Abbildung 5.24:** Rekonstruierte Bandstrukturen für Chromoxid. Gezeigt ist die Lage der Bandstrukturen unterhalb des auf Null gesetzten Vakuumniveaus.

ähnlich, doch bei steigenden Temperaturen steigt die Austrittsarbeit an, während der Abstand zwischen Valenzbandoberkante und Vakuumniveau sinkt, so dass die Lage des Fermi-niveaus fast unverändert bleibt.

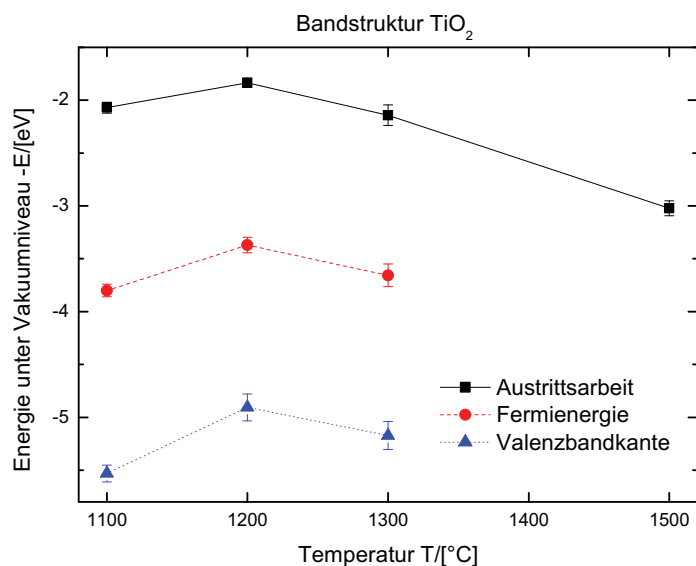
Für Titandioxid schließlich ist die rekonstruierte Bandstruktur in Abbildung 5.27 dargestellt. Für Temperaturen oberhalb von 1300 °C sind keine Daten zur Bandlücke mehr vorhanden und die Bandstruktur ist in diesem Temperaturbereich daher nicht mehr rekonstruierbar. Bis dahin zeigen sich die Abstände zwischen den Bandstrukturen als stabil und fast so groß wie die Abstände der Bandstrukturen von Aluminiumoxid und Magnesiumoxid. Mit wachsenden Temperaturen scheinen alle Energieniveaus in Relation zur Vakuumenergie gleichmäßig abzufallen, was im Unterschied zu den Temperaturveränderlichkeiten der anderen Keramiken möglicherweise nicht auf interne Verschiebungen der Bandstruktur sondern nur auf Oberflächeneffekte zurückzuführen ist.



**Abbildung 5.25:** Rekonstruierte Bandstrukturen für Magnesiumoxid. Gezeigt ist die Lage der Bandstrukturen unterhalb des auf Null gesetzten Vakuumniveaus.



**Abbildung 5.26:** Rekonstruierte Bandstrukturen für Zirkoniumoxid. Gezeigt ist die Lage der Bandstrukturen unterhalb des auf Null gesetzten Vakuumniveaus.



**Abbildung 5.27:** Rekonstruierte Bandstrukturen für Titandioxid. Gezeigt ist die Lage der Bandstrukturen unterhalb des auf Null gesetzten Vakuumniveaus.

## 5.5 Abscheideversuche

### 5.5.1 Keramikkombinationen

#### 5.5.1.1 Abscheideleistung

Der Gesamtabscheidegrad  $\eta(U)$  wird definiert als

$$\eta(U) = \frac{c_e - c_a}{c_e} \quad (5.11)$$

wobei  $c_e$  die vom Kontroll-CPC gemessene Partikelkonzentration vor dem Eintritt des Aerosols in den Abscheideofen und  $c_a$  die vom CPC angezeigte Partikelkonzentration nach dem Austritt aus dem Ofen ist. Einen Gesamtabscheidegrad gibt es zu

jeder Einzelkeramik und Keramik Kombination, Temperatur, Emissionsspannung (im Falle der Messung der Einzelkeramiken) und Abscheidespannung.

Der Hintergrundabscheidegrad  $\eta_0$  wird definiert als

$$\eta_0 = \frac{c_e - c_{a,0}}{c_e} \quad (5.12)$$

wobei  $c_{a,0} = c_a(0V)$  die zu Beginn der Messung vom CPC nach dem Austritt des Aerosols aus dem Abscheideofen gemessene Partikelkonzentration ohne angelegte Abscheidespannung ist. Zu jeder Kombination von Keramik/Keramik Kombination, Temperatur und Emissionsspannung gibt es nur einen Hintergrundabscheidegrad.

Der Feldabscheidegrad  $\eta^*(U)$  wird definiert als

$$\eta^*(U) = \frac{c_{a,0} - c_a \cdot \frac{c_{e,0}}{c_e}}{c_{a,0}} \quad (5.13)$$

Hierbei ist  $c_{e,0} = c_e(0V)$  die am Kontroll-CPC zu Beginn der Messung vor dem Eintritt des Aerosols in den Ofen gemessene Partikelkonzentration. Der Faktor  $\frac{c_{e,0}}{c_e}$  korrigiert hierbei eine mögliche Änderung der Partikelkonzentration vor dem Eintritt des Aerosols in den Abscheideofen ohne Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der Aufladungs- und Abscheideprozesse. Aufgrund der geringen Schwankungen der Eingangspartikelkonzentration  $c_e$  und der sehr geringen Einflüsse der Partikelkonzentration auf die Abscheidegrade [113] scheint diese Annahme gerechtfertigt.

Einen Feldabscheidegrad gibt es zu jeder Keramik/Keramik Kombination, Temperatur, Emissionsspannung (im Falle der Messung der Einzelkeramiken) und Abscheidespannung. Der Feldabscheidegrad gibt Auskunft über die Veränderung der Partikelabscheidung durch Veränderung der Abscheidespannung. Wegen der Unterschiede in der Partikelaufladung ist diese natürlich wiederum abhängig von Messparametern wie der Temperatur oder der verwendeten Keramik oder Keramik Kombination.

Somit ergibt sich für den Zusammenhang zwischen Feldabscheidegrad, Hintergrundabscheidegrad und Gesamtab scheidegrad die Gleichung

$$\eta^*(U) = \frac{\eta(U) - \eta_0}{1 - \eta_0}, \text{ falls } \frac{c_{e,0}}{c_e} = 1. \quad (5.14)$$

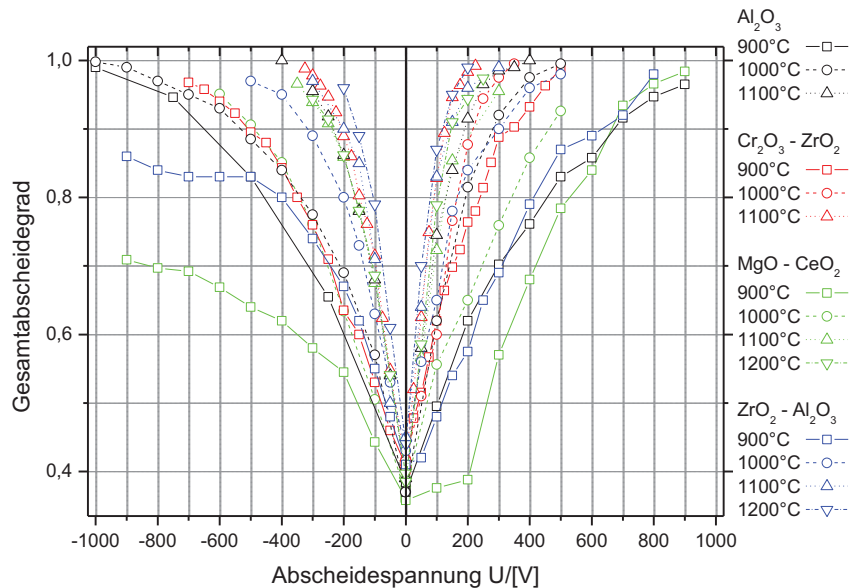


Abbildung 5.28: Abscheidegrad aller vermessenen Keramikkombinationen.

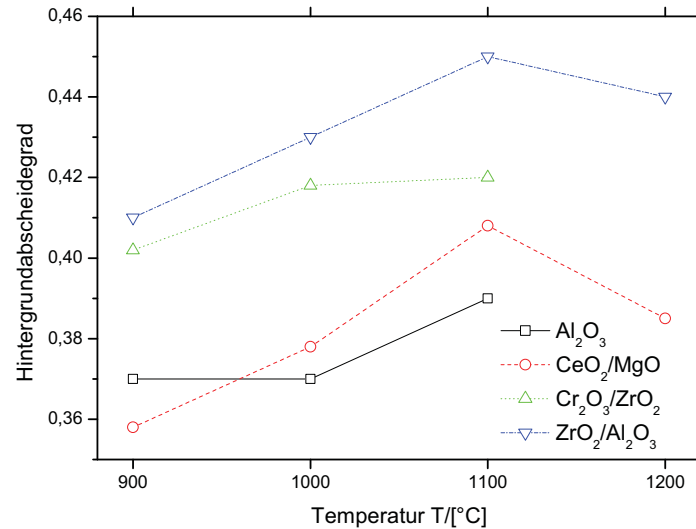
Die Annahme, dass  $\frac{c_{e,0}}{c_e} = 1$  gilt, vereinfacht hierbei nicht nur das Verständnis der Zusammenhänge, sondern ist auch durch die gute Konstanz der Eingangspartikelkonzentration  $c_e$  gerechtfertigt.

Bei der Messung der Keramikkombinationen war der Abscheideofen noch nicht mit einer unteren Zentralelektrode ausgestattet, die Emissionsspannung beträgt daher für alle Messungen 0 V. Messungen wurden bei Temperaturen von 900 °C bis 1100 °C oder bis 1200 °C in Schritten von 100 °C durchgeführt. Die untere Temperaturgrenze wurde dabei von der Siliziumcarbid-Ringeletrode für das Abscheidefeld der oberen Zentralelektrode vorgegeben. Um diese zur Erdung als Gegenelektrode nutzen zu können musste eine leitfähige Verbindung zwischen den beiden zur Kontaktierung genutzten Zirkoniumoxidstäben und über die Siliziumcarbid-Ringeletrode mit einem Multimeter bestätigt werden können, was bei niedrigeren Temperaturen nicht möglich war. Die obere Temperaturgrenze wurde durch die Partikelemissionen der Keramiken vorgegeben. Hierbei handelt es sich aber nicht notwendigerweise um eine Eigenschaft des Keramikmaterials, da durch lange

Ausheizphasen die Partikelfreiheit grundsätzlich auch für höhere Temperaturen erreichbar ist.

Zunächst wurden als Referenz vier unbeschichtete Aluminiumoxidrohre vermessen. Die Messungen wurden bei 900 °C, 1000 °C und 1100 °C durchgeführt. Die Kombination aus Chromoxid und Zirkoniumoxid (8YSZ) wurde ebenfalls bei diesen Temperaturen vermessen. Die beiden verbleibenden Hauptkeramiken Ceroxid und Magnesiumoxid wurden für den nächsten Messzyklus ausgewählt, um jede Keramik mindestens einmal mitvermessen zu haben. Bei dieser Keramik Kombination war auch bei Temperaturen von 1200 °C eine Messung möglich. Aus zeitlichen Gründen konnte nur noch die Kombination aus Zirkoniumoxid (8YSZ) und Aluminiumoxid im Temperaturbereich von 900 °C bis 1200 °C vermessen werden (Dr. Meyer, KIT).

Der gemessene Gesamtabscheidegrad für alle gemessenen Keramik Kombinationen und alle Temperaturen ist in Abbildung 5.28 dargestellt. Erkennbar ist hierbei, dass positive Abscheidespannungen deutlich effektiver sind als negative. Ein Unterschied im Verhalten der Partikel muss im Zusammenhang mit ihrem Ladungszustand stehen. Wie weiter unten zu sehen sein wird sind die Titandioxidpartikel fast ausschließlich negativ geladen, so dass sie für positive Abscheidefelder zur oberen Zentralelektrode hin abgelenkt und an dieser abgeschieden werden. Da die Menge der einen Kreisring mit Innendurchmesser  $r$  und Außendurchmesser  $r+dr$  durchquerenden Partikel aber proportional zu  $r dr$  ist und zugleich das Feld in einem Zylinderkondensator proportional ist zu  $1/r$ , ergibt sich in der Abscheidegeometrie kein Unterschied für positive und negative Polung. Auch die Aufladung der abzuscheidenden Titandioxidpartikel durch sich bereits im Aerosol befindende Ladungsträger kann durch die Abscheidespannungen nicht nennenswert beeinflusst werden, da ein Unterschied zwischen Diffusionsaufladung und Feldaufladung erst bei Feldstärken von  $2 \text{ kV/cm}$  zu erwarten ist (siehe Abschnitt 2.4), die in diesem Versuchsaufbau erst bei Abscheidespannungen von über 4 kV auftreten würden. Eine mögliche Erklärung liegt in der Veränderung der Ladungsträgerdichte im Aerosol durch die angelegte Abscheidespannung. Bei positiver Abscheidespannung werden aus dem Ofenrohr austretende Elektronen in das Innere des Abscheideofens befördert und können zur stärkeren Aufladung und damit zur besseren Abscheidung im Abscheidefeld beitragen. Bei negativer Abscheidespannung geschieht dieses mit den aus der oberen Zentralelektrode austretenden Elektronen, die wegen der kleineren Oberfläche weniger stark ins Gewicht fallen.



**Abbildung 5.29:** Abscheidegrad der Keramikkombinationen ohne Abscheidespannungen.

Des weiteren ist anzumerken, dass bei Temperaturen von 900 °C Gesamtabscheidegrade von über 90 % mit allen Keramikkombinationen schon bei Abscheidespannungen in der Größenordnung von 670 V (entsprechend mittleren Feldstärken von ungefähr  $160 \text{ V/cm}$ ) erreicht werden. Mit steigender Temperatur steigt auch die Abscheideeffizienz, so dass derartige Gesamtabscheidegrade bei Temperaturen von 1000 °C schon bei Abscheidespannungen von unter 460 V (entsprechend mittleren Feldstärken von ungefähr  $110 \text{ V/cm}$ ) und bei Temperaturen von 1100 °C schon bei Abscheidespannungen von unter 220 V (entsprechend mittleren Feldstärken von ungefähr  $53 \text{ V/cm}$ ) erreicht werden.

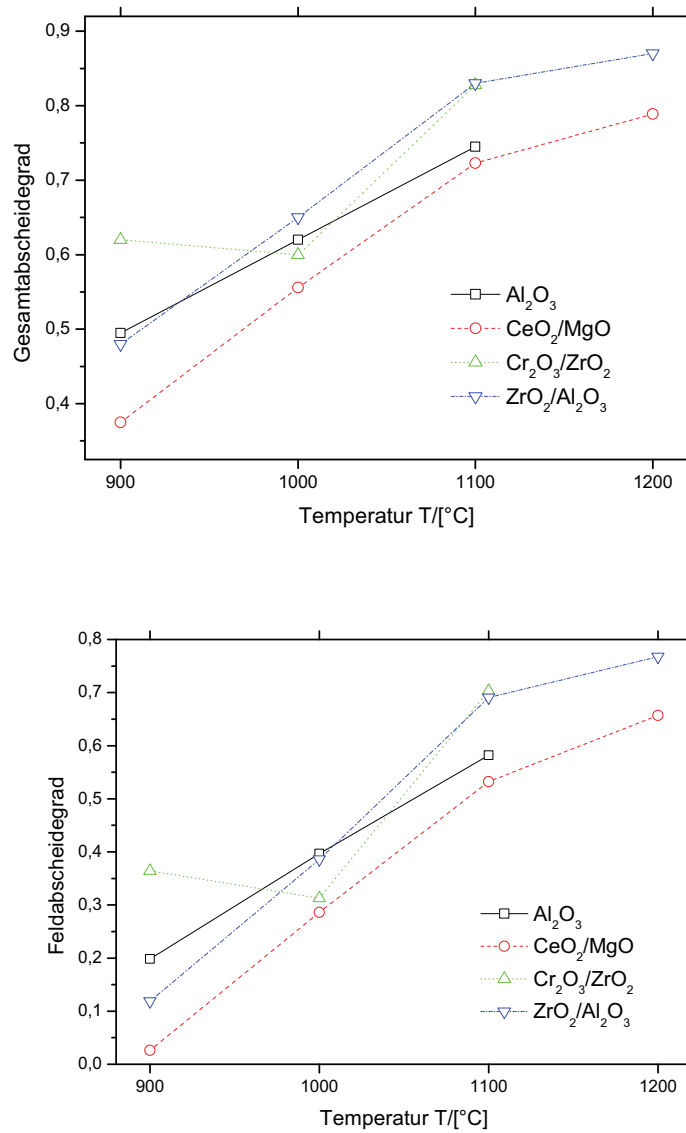
Um den Einfluss der Keramiken auf die Messergebnisse genauer zu betrachten, ist es sinnvoll, die Messwerte bei bestimmten Abscheidespannungen und Temperaturen miteinander zu vergleichen. In Abbildung 5.29 sind die Hintergrundabscheidegrade für alle Keramikkombinationen und Temperaturen dargestellt. Bei der Hintergrundabscheidung handelt es sich um die selbständige Abscheidung



der Partikel ohne äußere Felder, also ohne eine angelegte Abscheidespannung. Die Abscheidung der Partikel wird zunächst durch ein Anheben der Temperatur erleichtert. Bei Temperaturen über 1100 °C sinkt der Hintergrundabscheidegrad mit steigender Temperatur allerdings wieder etwas ab.

Für eine gegebene Temperatur gibt es aber auch deutliche Unterschiede zwischen den Keramikcombinationen. Während das Referenzmaterial Aluminiumoxid und die Keramikcombination Ceroxid/Magnesiumoxid ähnliche Ergebnisse liefert, steigt der Hintergrundabscheidegrad bei Verwendung der Keramikcombination Chromoxid/Zirkoniumoxid deutlich an, nämlich um 8,6 % (im Vergleich zu Aluminiumoxid) bei einer Temperatur von 900 °C, um 13 % bei einer Temperatur von 1000 °C und um 7,7 % bei einer Temperatur von 1100 °C. Die vergleichbare Keramikcombination von SEPR und Durital hatte bereits in Dorsten die besten Ergebnisse geliefert. Ein noch besserer Hintergrundabscheidegrad wurde bei Verwendung der Keramikcombination Zirkoniumoxid/Aluminiumoxid erreicht. Hier kann der Hintergrundabscheidegrad (im Vergleich zu Aluminiumoxid) um 10,8 % bei einer Temperatur von 900 °C, um 16,2 % bei einer Temperatur von 1000 °C und um 15,4 % bei einer Temperatur von 1100 °C gesteigert werden. Die Verwendung einer günstigen Keramikcombination steigert ohne zusätzliches Abscheidefeld die Abscheideeffizienz wie eine Erhöhung der Temperatur um ungefähr 200 °C.

Die Gesamtabscheidegrade und Feldabscheidegrade der Keramikcombinationen für positive Abscheidespannungen von 100 V sind in Abbildung 5.30 dargestellt. Die Keramikcombination Ceroxid/Magnesiumoxid bewirkt im Vergleich zum Referenzmaterial Aluminiumoxid eine Verschlechterung der Abscheideleistung bei allen Temperaturen. Bei einer Temperatur von 900 °C zeigt sich Chromoxid/Zirkoniumoxid als die beste Keramikcombination mit einer Vergrößerung des Gesamtabscheidegrades von mehr als 25 %. Bei Temperaturen von 1000 °C und darüber zeigt aber die Keramikcombination Zirkoniumoxid/Aluminiumoxid gleich gute oder bessere Ergebnisse. Bei einer Temperatur von 1000 °C erhöht die Verwendung der Keramikcombination Zirkoniumoxid/Aluminiumoxid den Gesamtabscheidegrad im Vergleich zum Referenzmaterial Aluminiumoxid um 4,8 %, bei einer Temperatur von 1100 °C sogar um 11,4 %.



**Abbildung 5.30:** Abscheidegrad der Keramikkombinationen bei +100 V Abscheidungs-  
spannung **Oben:** Gesamtabscheidegrad. **Unten:** Feldabscheidegrad.

### 5.5.1.2 Partikelaufladung

Die mittlere Partikelladung  $q$  der nicht abgeschiedenen Partikel ist berechenbar über den Ansatz

$$q = \frac{Q}{N} = \frac{Q/t}{N/t} = \frac{I}{n \cdot V/t} \quad (5.15)$$

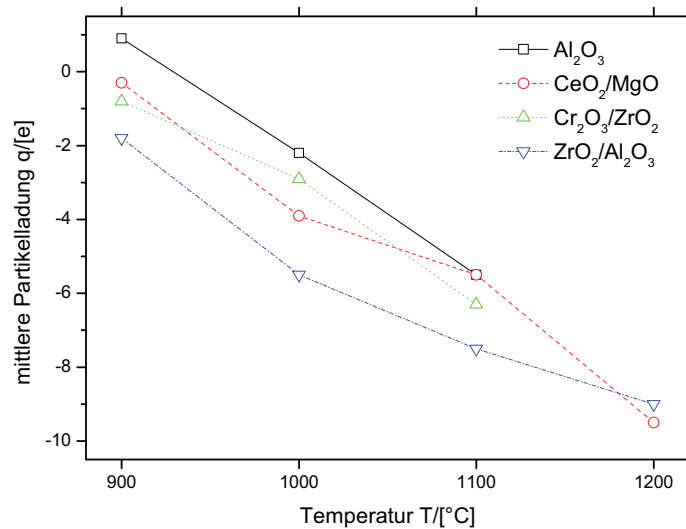
wobei  $Q$  die Gesamtladung aller betrachteten Partikel und  $N$  ihre Zahl ist. Die Zahl der betrachteten Partikel ist dann auf Partikelkonzentration  $n$  und den Aerosolvolumenstrom  $V/t$  umrechenbar. Zusammen mit dem im FCE gemessenen Neutralisationsstromes  $I$  ergibt sich somit die mittlere Partikelladung  $q$ . Der Aerosolvolumenstrom durch den FCE betrug bei den Messungen  $2\text{ l/min}$ . Ausgedrückt in Elementarladungen  $e$  ergibt sich schließlich für die mittlere Partikelladung der Wert

$$\frac{q}{e} = 187,245 \frac{I_{FCE}/[\text{fA}]}{n/[\text{cm}^{-3}]} \quad (5.16)$$

Hierbei ist allerdings zu beachten, dass es schon zu Rekombinationsprozessen gekommen sein kann bevor das Aerosol den FCE erreicht hat. Die berechneten mittleren Partikelladungen sind daher nicht notwendigerweise identisch mit den tatsächlichen mittleren Partikelladungen im Inneren des Abscheideofens, eignen sich aber sehr wohl zum Vergleich zwischen den Keramikproben.

Zur Bestimmung der mittleren Partikelladungen musste eine kleine Abscheidespannung von 10 V angelegt werden. Dadurch werden Elektronen und Ionen aus dem Aerosol entfernt, während fast alle Titandioxidpartikel noch nicht abgeschieden werden. Bei niedrigeren Abscheidespannungen oder ohne Abscheidespannung ist die angezeigte mittlere Partikelladung fast Null. Bei deutlich größeren Abscheidespannungen hingegen fällt die gemessene mittlere Partikelladung mit steigender Abscheidespannung ab, da die am stärksten aufgeladenen Partikel durch das Abscheidefeld am stärksten beschleunigt und damit auch zuerst abgeschieden werden.

Die so gemessenen mittleren Partikelladungen sind in Abbildung 5.31 dargestellt. Der erwartete temperaturabhängige Verlauf ist für alle Keramikkombinationen gleichermaßen zu sehen. Bei niedrigen Temperaturen sind die Partikel wegen ihrer eigenen thermoionischen Elektronenemission zunächst positiv aufgeladen. Mit steigender Temperatur steigt der Einfluss der Elektronenemissionen aus den Keramik-



**Abbildung 5.31:** Mittlere Partikelladung bei Keramikkombinationen in Elementarladungen pro Partikel.

proben und aus den Aufbauteilen wie der obere Zentralelektrode und insbesondere des Ofenrohres mit seiner großen Oberfläche, so dass die Partikel zunehmend negativ aufgeladen werden.

Bei Verwendung des Referenzmaterials Aluminiumoxid führt die Erhöhung der Temperatur von 900 °C auf 1000 °C oder von 1000 °C auf 1100 °C jeweils zu einer Verschiebung der mittleren Partikelladung um -3,3 e. Die Verwendung der wirksamsten Keramik Kombination Zirkoniumoxid/Aluminiumoxid führt ebenfalls zu einer Verschiebung der mittleren Partikelladung zu negativeren Werten. Die Verschiebung ist auch die stärkste unter allen gemessenen Keramik Kombinationen und liegt zwischen -2,0 e und -3,3 e. Die nächstwirksame Keramik Kombination Chromoxid/Zirkoniumoxid führt zu einer etwas geringeren Verschiebung um -0,7 e bis -1,7 e. Soweit scheinen die gemessenen mittleren Partikelladungen eine Erklärung für die erhöhten Abscheideleistungen für diese Keramik Kombinationen zu bieten. Interessanterweise zeigt auch die unwirksame Keramik Kombination Cer-

oxid/Magnesiumoxid eine leichte Verschiebung der Partikelladung, die aber nicht mit einer Erhöhung der Abscheideleistung einhergeht.

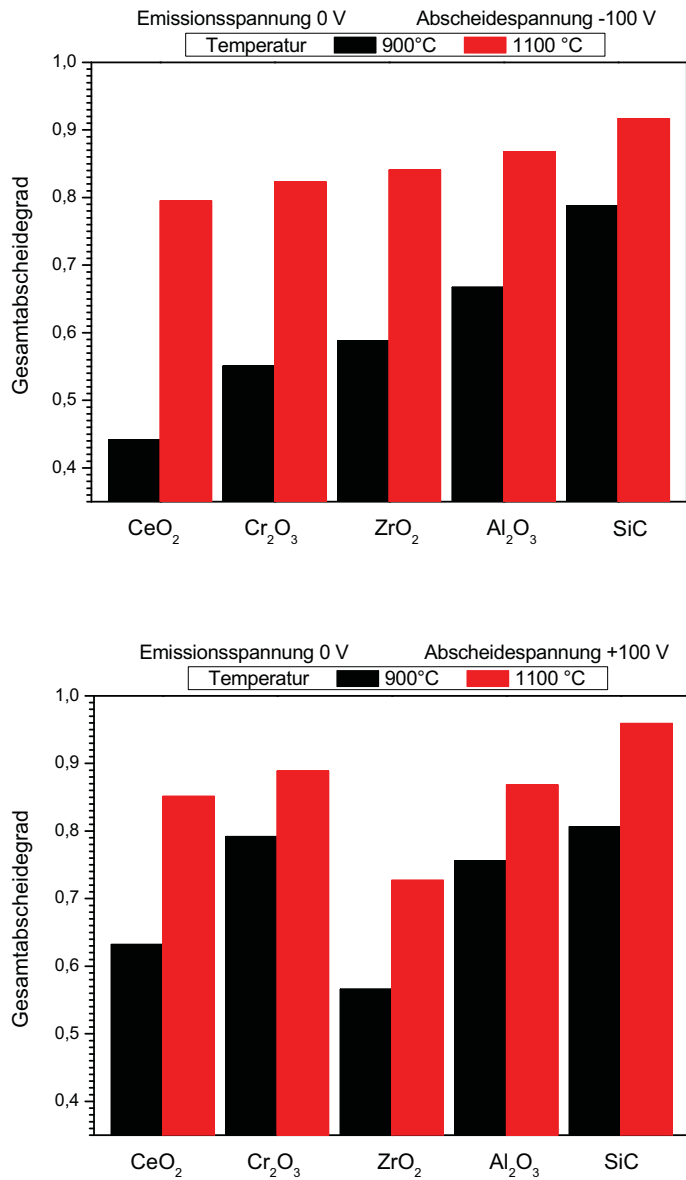
### 5.5.2 Einzelkeramiken

#### 5.5.2.1 Abscheideleistung mit Einzelkeramiken

Wegen der Einfügung der unteren Zentralelektrode sind die Abscheidegrade für die Einzelkeramiken nicht direkt mit den Abscheidegraden für Keramikkombinationen vergleichbar. Messungen konnten aus zeitlichen Gründen nur an der Referenzkeramik Aluminiumoxid und an Ceroxid, Chromoxid und Zirkoniumoxid (PSZ) durchgeführt werden. Zusätzlich wurden Messungen mit Siliziumcarbid vorgenommen, welches auch in Dorsten als Elektrodenmaterial und bei früheren Versuchen am KIT Verwendung gefunden hatte. Die Messungen an den beschichteten Rohren und an Siliziumcarbid wurden vom KIT (Herb) durchgeführt.

Die Gesamtabscheidegrade ohne Emissionsfeld bei positiven und negativen Abscheidespannungen von 100 V sind in Abbildung 5.32 dargestellt. Auf der Abszisse sind die verschiedenen Keramikmaterialien aufgetragen. Mit steigender Temperatur steigt erneut der Abscheidegrad an, wobei die effektivste Keramik (Siliziumcarbid), bei Temperaturen von 900 °C die Abscheidegrade der jeweils schlechtesten Keramik (bei negativen Abscheidespannungen Ceroxid, bei positiven Abscheidespannungen Zirkoniumoxid) einstellen oder übertreffen kann. Wie bei den Versuchen mit Keramikkombinationen liegt die Abscheideleistung für die meisten Materialien bei positiven Abscheidespannungen über den Abscheideleistungen bei negativen Abscheidespannungen. Siliziumcarbid zeigt als Einzelkeramik die höchsten Abscheidegrade, während Ceroxid wie schon bei den Keramikkombinationen ein ungeeignetes Material zu sein scheint. Die Verwendung des Referenzmaterials Aluminiumoxid ergibt nur geringfügig schlechtere Abscheideleistungen als die Verwendung von Siliziumcarbid und fast die gleichen Abscheideleistungen wie Chromoxid.

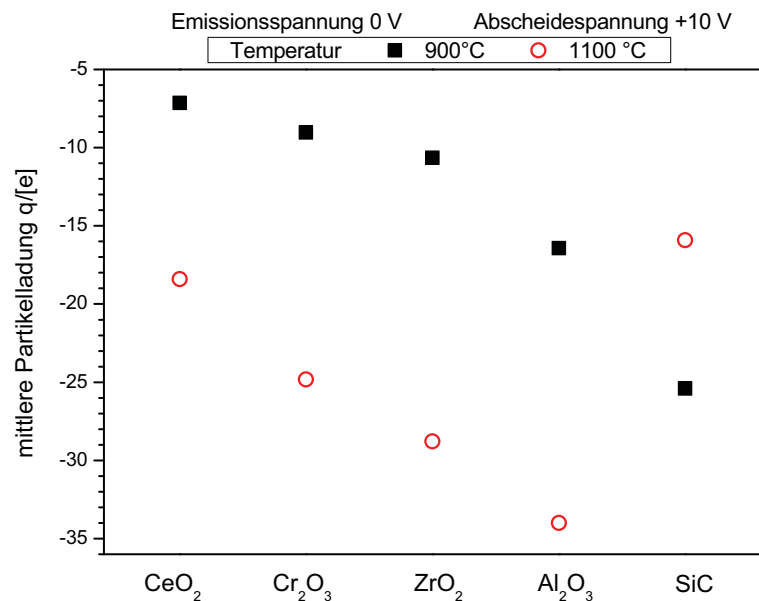
Überraschend ist die im Vergleich zu den Abscheidegraden bei negativen Abscheidespannungen abfallende Abscheideeffizienz bei positiven Abscheidespannungen für Zirkoniumoxid. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die unterschiedlichen Abscheidegrade bei unterschiedlicher Polung der Abscheidespannung auf eine Wechselwirkung zwischen der oberen Zentralelektrode und den Keramikproben zurückzuführen sein könnten.



**Abbildung 5.32:** Gesamtabscheidegrad bei Einzelkeramiken ohne Emissionsfeld  
**Oben:** Gesamtabscheidegrad bei -100 V Abscheidespannung. **Unten:** Gesamtabscheidegrad bei +100 V Abscheidespannung

### 5.5.2.2 Partikelaufladung bei Verwendung von Einzelkeramiken

Wegen der Neukalibration des FCE sind die Messwerte für die mittlere Partikelladung nicht direkt mit denen aus den Messungen für Keramikkominationen vergleichbar. Die für Einzelkeramiken ohne Emissionsfeld gemessenen mittleren Partikelladungen sind in Abbildung 5.33 dargestellt. Außer bei Siliziumcarbid führt eine Erhöhung der Temperatur zu einer deutlich stärkeren negativen Aufladung der Partikel. Bei Aluminiumoxid vergrößert sich die mittlere negative Ladung der Titandioxidpartikel um 11,3 e, nämlich von -7,1 e bei einer Temperatur von 900 °C auf -18,4 e bei einer Temperatur von 1100 °C. Bei Chromoxid wird eine Erhöhung des negativen Ladungsbetrages um 15,8 e beobachtet. Die mittlere Partikelladung sinkt hierbei von -9,0 e bei 900 °C auf -24,8 e bei 1100 °C. Bei Zirkoniumoxid ist der stärkste Effekt zu beobachten, die Temperaturerhöhung



**Abbildung 5.33:** Mittlere Partikelladung bei Einzelkeramiken in Elementarladungen pro Partikel.

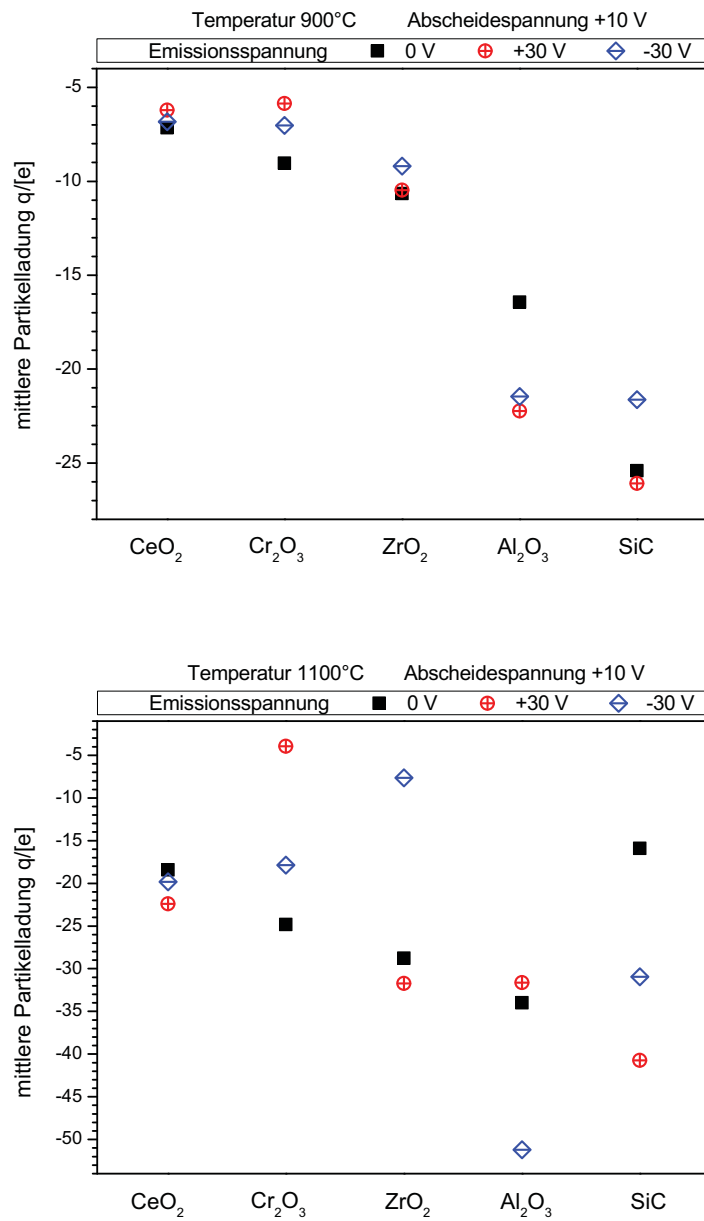
von 900 °C auf 1100 °C lässt die mittlere Partikelladung von -10,7e auf -28,8e um betragsmäßig 18,1e ansteigen. Bei Aluminiumoxid ist der Effekt mit einem betragsmäßigen Anstieg der negativen mittleren Partikelladung um 17,6e von -16,4e auf -34,0e fast ebenso groß. Aus dem Rahmen fällt die Siliziumcarbidprobe. Bei einer Temperatur von 900 °C zeigt sie mit einer mittleren Partikelladung von -25,4e die betragsmäßig stärkste Aufladung der Titandioxidpartikel. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 1100 °C beträgt die mittlere Partikelladung aber nur noch -15,9e und ist damit sogar betragsmäßig noch etwas kleiner als die von Ceroxid.

Bei diesem ungewöhnlichen Verhalten von Siliziumcarbid könnte es sich aber auch nur um einen Ausreißer in den Messwerten bei einer Temperatur von 1100 °C handeln, wie aus Abbildung 5.34 zu ersehen ist. In den Kurven mit positiven und negativen Emissionsfeldern zeigt Siliziumcarbid bei einer Temperatur von 1100 °C keinen betragsmäßigen Abfall der mittleren Partikelladung.

In besagter Abbildung ist der Einfluss des Emissionsfelds auf die mittlere Partikelladung dargestellt. Probemessungen bei verschiedenen Werten für die Emissionsspannung zeigten nur sehr geringe Effekte, so dass die Messungen jeweils mit den maximalen Spannungen von  $\pm 30$  V durchgeführt wurden. Positive Spannungen sollten den Austritt von Elektronen und ihre Einbringung in den Abscheideofen aus dem Keramikprobenmaterial unterstützen, während negative Emissionsspannungen dies mit den aus der unteren Zentralelektrode austretenden Elektronen tun sollten, wobei dieser Effekt wegen der kleineren Oberfläche schwächer und möglicherweise von der Verdrängung der aus den Keramikproben austretenden Elektronen aus dem Inneren des Ofens vollständig überdeckt sein sollte. Somit wäre für jede Keramik für die beiden Polungen der Emissionsspannung ein Verschiebungseffekt in Relation zur Messung ohne Emissionsspannung in jeweils umgekehrter Richtung zu erwarten, dessen Stärke vom Verhältnis der Intensität des Elektronenaustritts aus den beiden Materialien abhängen sollte.

Bei einer Temperatur von 900 °C führen die Emissionsspannungen zu kleinen Verschiebungen, die aber wider der Erwartung zumeist für beide Polungen in die gleiche Richtung weisen. Für Ceroxid und Chromoxid verringern sowohl positive als auch negative Emissionsspannungen die betragsmäßige Partikelladung, wobei positive Emissionsspannungen jeweils einen etwas stärkeren Effekt haben. Für Zirkoniumoxid ist es ebenso, außer dass hier negative Emissionsspannungen einen etwas stärkeren Effekt haben. Für das Referenzmaterial Aluminiumoxid hingegen vergrößern sowohl positive als auch negative Emissionsspannungen die mittlere





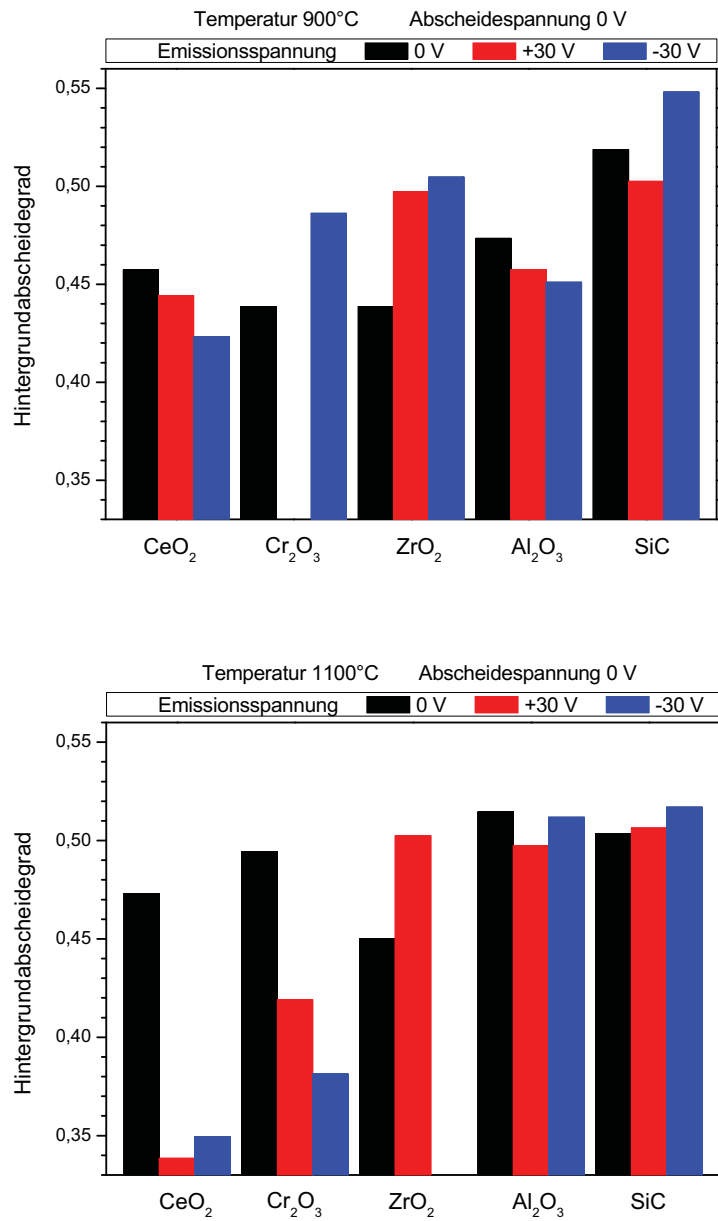
**Abbildung 5.34:** Einfluss des Emissionsfelds auf die Partikelladung **Oben:** Messungen bei 900 °C. **Unten:** Messungen bei 1100 °C.

Partikelladung deutlich, wobei positive Emissionsspannungen einen minimal stärkeren Effekt haben. Nur für Siliziumcarbid sieht man eine Verschiebung in verschiedene Richtungen, wobei die betragsmäßig stärkere Verschiebung aber entgegen der Erwartung bei der negativen Emissionsspannung auftritt. Der Erwartung entspricht immerhin, dass eine negative Emissionsspannung bei Siliziumcarbid die mittlere Partikelladung verringert, da Siliziumcarbid zu den höchsten Abscheidegraden und betragsmäßig zu den größten Partikelladungen führt und damit eine stärkere Elektronenemission aus diesem Material zu erwarten war.

Bei Temperaturen von 1100 °C zeigen die Messwerte ein unübersichtliches Bild. Die erwarteten Verschiebungen der mittleren Partikelladung in verschiedene Richtungen für die beiden Polungen der Emissionsspannung zeigt sich bei Zirkoniumoxid und Aluminiumoxid. Bei Zirkoniumoxid bestehen untere Zentralelektrode und Keramikprobe aus identischem Material, doch die Oberfläche der Keramikprobe ist deutlich größer, so dass die Messwerte für Zirkoniumoxid den Erwartungen entsprechen. Dasselbe würde für Aluminiumoxid ebenfalls gelten, wenn man annimmt, dass Zirkoniumoxid bei 1100 °C erheblich mehr Elektronen austreten lässt als Zirkoniumoxid, was aber mit der Abscheideleistung, der mittleren Partikelladung und den Messungen der Austrittsarbeiten nicht übereinstimmt. Für Chromoxid zeigt sich eben dieses im Falle von Chromoxid zu erwartende Verhalten, wenn man die Lage des Messwertes ohne Emissionsfeld ignoriert. Auf Siliziumcarbid wurde bereits eingegangen. Für Ceroxid führen negative und in etwas größerem Maße positive Emissionsspannung zu einer minimalen betragsmäßigen Vergrößerung der mittleren Partikelladung.

### 5.5.2.3 Emissionsfelder ohne Abscheidespannung

In Abbildung 5.35 ist der Hintergrundabscheidegrad für die verschiedenen an der unteren Zentralelektrode angelegten Emissionsspannungen bei Temperaturen von 900 °C und 1100 °C dargestellt. Außer bei Siliziumcarbid bei 900 °C liegen die Verschiebungen für alle Temperaturen und Keramiken relativ zu den Werten ohne Emissionsspannung in der gleichen Richtung und bei fast identischen Werten. Bei Ceroxid und Aluminiumoxid setzen Emissionsfelder die Hintergrundabscheidegrade bei beiden Temperaturen herab, bei Zirkoniumoxid bei beiden Temperaturen herauf. Bei Chromoxid führen sie bei 900 °C zu einer Erhöhung und bei 1100 °C zu einer Erniedrigung.



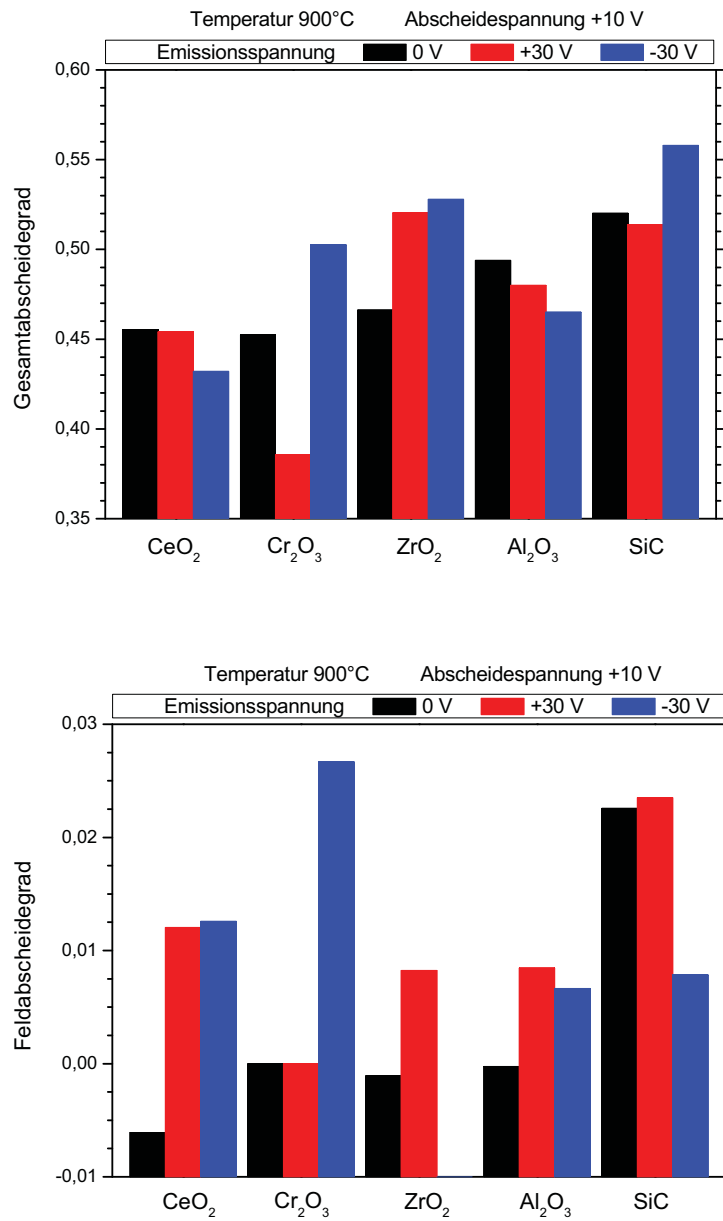
**Abbildung 5.35:** Hintergrundabscheidegrad bei Einzelkeramiken. **Oben:** 900 °C, Wert für Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei +30 V fehlt. **Unten:** 1100 °C, Wert für ZrO<sub>2</sub> bei -30 V fehlt.

#### 5.5.2.4 Emissionsfelder mit Abscheidespannungen

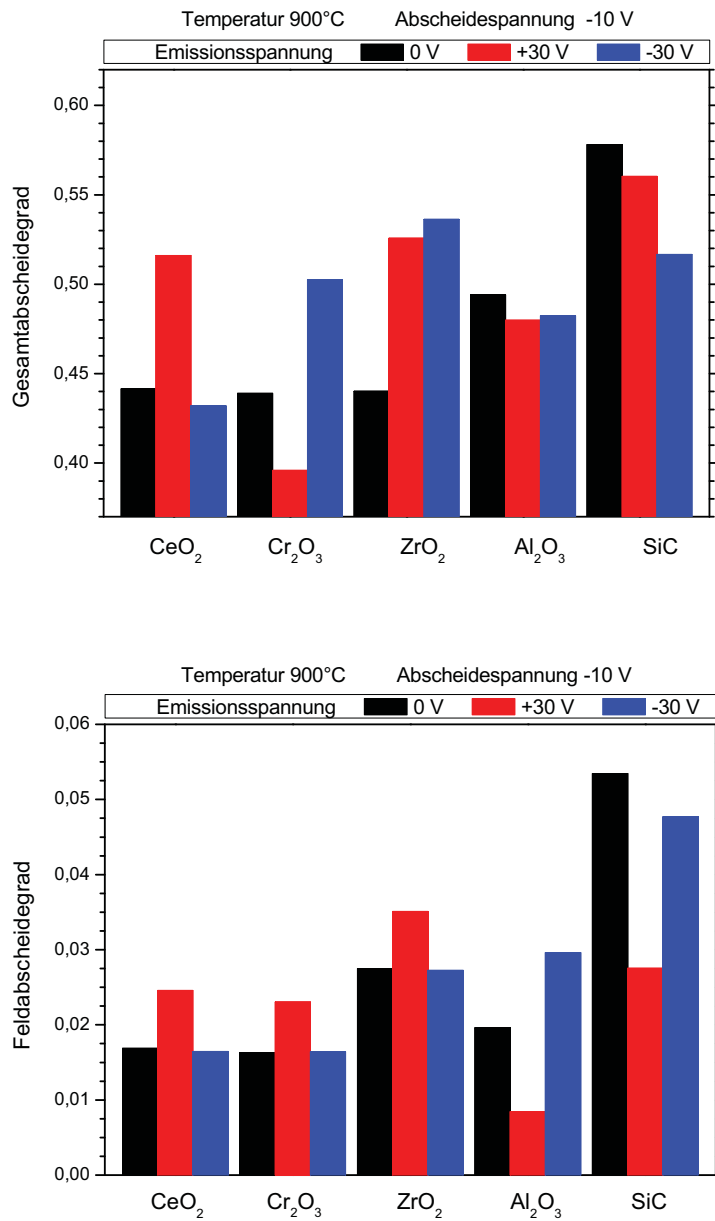
Die Abscheidegrade zu Abscheidespannungen von  $\pm 10$  V bei einer Temperatur von  $900^\circ\text{C}$  sind in Abbildung 5.36 für die positive Abscheidespannung und in Abbildung 5.37 für die negative Abscheidespannung zu sehen. Für Temperaturen von  $1100^\circ\text{C}$  werden die Abscheidegrade in Abbildung 5.38 für positive Abscheidespannungen und in Abbildung 5.39 gezeigt. Die Polung der Abscheidespannung hat meist keinen nennenswerten Einfluss auf die Verschiebungen durch das Anlegen einer Emissionsspannung. Auch die Polung der Emissionsspannung selber hat bei Temperaturen von  $1100^\circ\text{C}$  keinen starken Einfluss mehr auf den Betrag der Abscheidegrade. Allerdings zeigt sich hier klar die Tendenz im Gesamtabscheidegrad und besonders deutlich in dem Feldabscheidegrad, dass eine gleiche Polung von Abscheidespannung und Emissionsspannung günstiger für hohe Abscheidegrade ist. Dies liegt vermutlich am dadurch homogenen elektrischen Feld im Ofenrohr, welches die Abscheidung im Bereich der oberen Zentralelektrode vereinfacht, da die Partikel in den Einflussbereichen beider Zentralelektroden in die gleiche Richtung abgelenkt werden.

Im Gesamtabscheidegrad zeigt insbesondere Zirkoniumoxid in allen Fällen eine Erhöhung durch das Anlegen einer Emissionsspannung. In den anderen Fällen scheint der Einfluss der Emissionsspannung keiner erkennbaren Systematik im Bezug auf die Keramikmaterialien zu folgen.

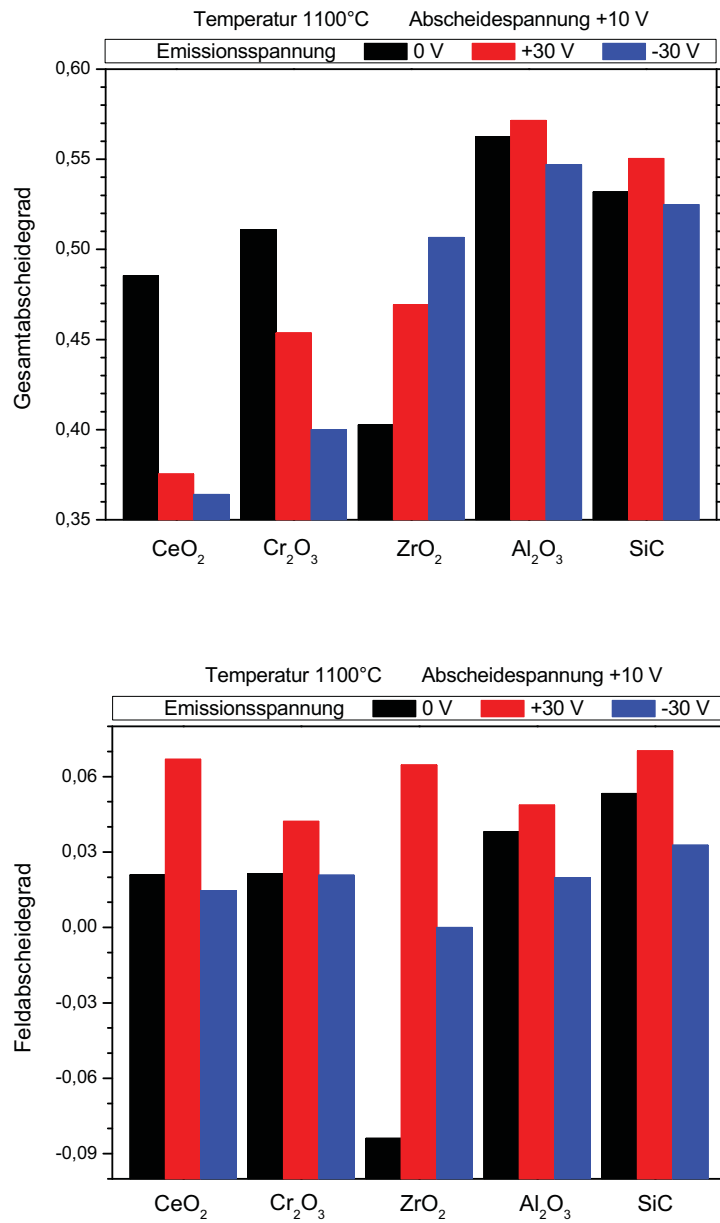
Die Abscheidegrade zu Abscheidespannungen von  $\pm 100$  V sind für eine Temperatur von  $900^\circ\text{C}$  in Abbildung 5.40 für positive Abscheidespannungen und in Abbildung 5.41 für negative Abscheidespannungen zu sehen. Für eine Temperatur von  $1100^\circ\text{C}$  in Abbildung werden die Abscheidegrade für positive Abscheidespannungen in Abbildung 5.42 und für negative Abscheidespannungen in Abbildung 5.43 dargestellt. Wiederum zeigen die Messwerte wie schon bei den kleinen Abscheidespannungen eine Präferenz für gleiche Polung von Abscheidespannung und Emissionsspannung. Auch ist ersichtlich, dass besonders bei Zirkoniumoxid die Emissionsspannungen eine die Abscheidegrade steigernde Wirkung haben.



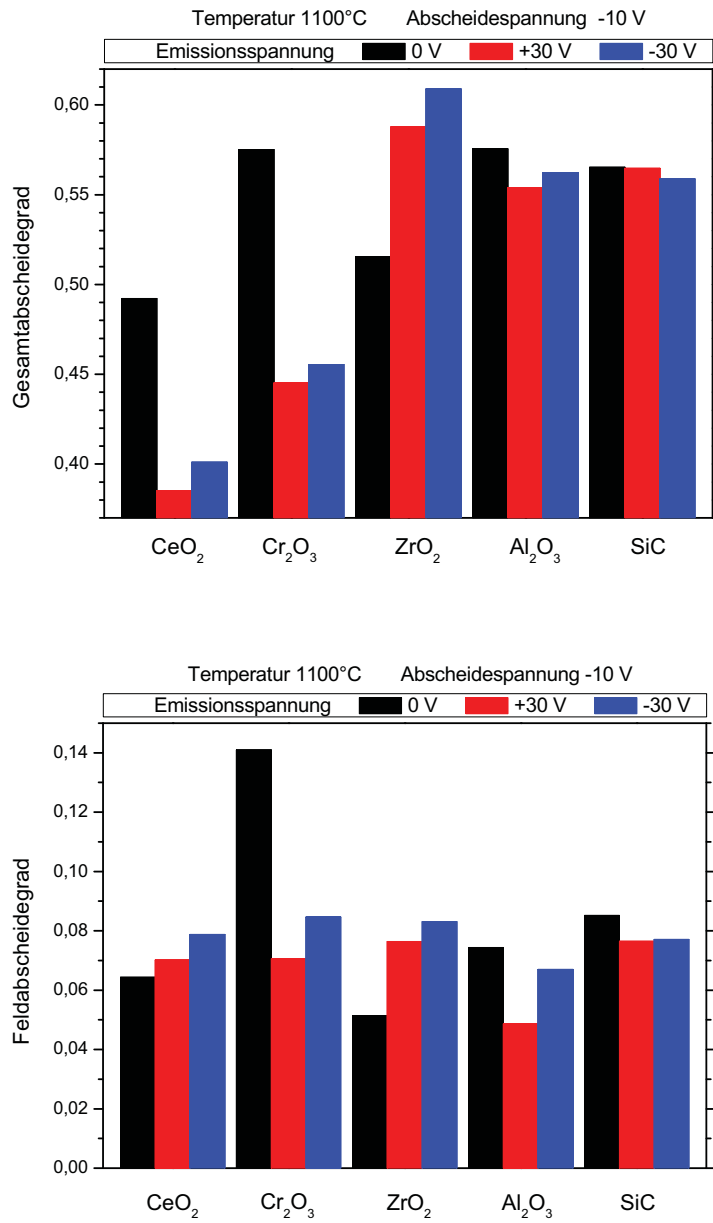
**Abbildung 5.36:** Abscheidegrade für Einzelkeramiken bei 900 °C und +10 V Abscheidespannung. **Oben:** Gesamtabscheidegrad. **Unten:** Feldabscheidegrad, Wert für ZrO<sub>2</sub> bei -30 V wegen fehlendem Hintergrundabscheidegrad nicht berechenbar.



**Abbildung 5.37:** Abscheidegrade für Einzelkeramiken bei 900°C und -10 V Abscheidespannung. **Oben:** Gesamtabscheidegrad. **Unten:** Feldabscheidegrad.

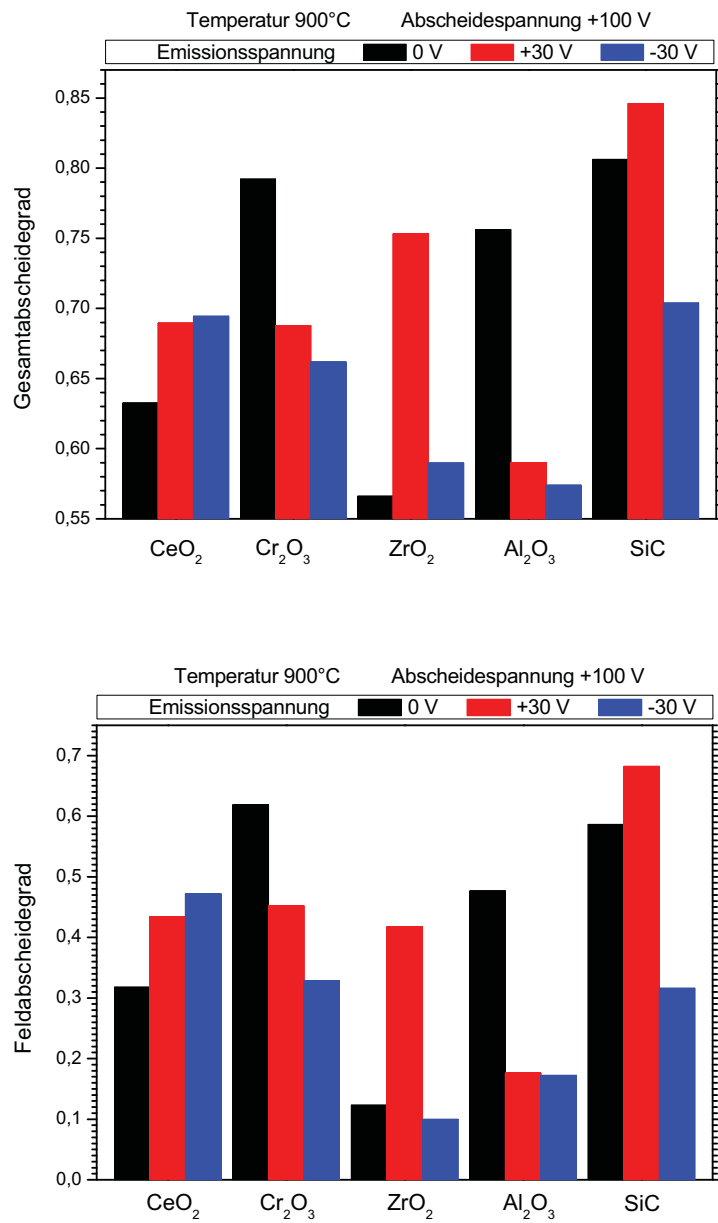


**Abbildung 5.38:** Abscheidegrade für Einzelkeramiken bei 1100 °C und +10 V Abscheidespannung. **Oben:** Gesamtabscheidegrad. **Unten:** Feldabscheidegrad.

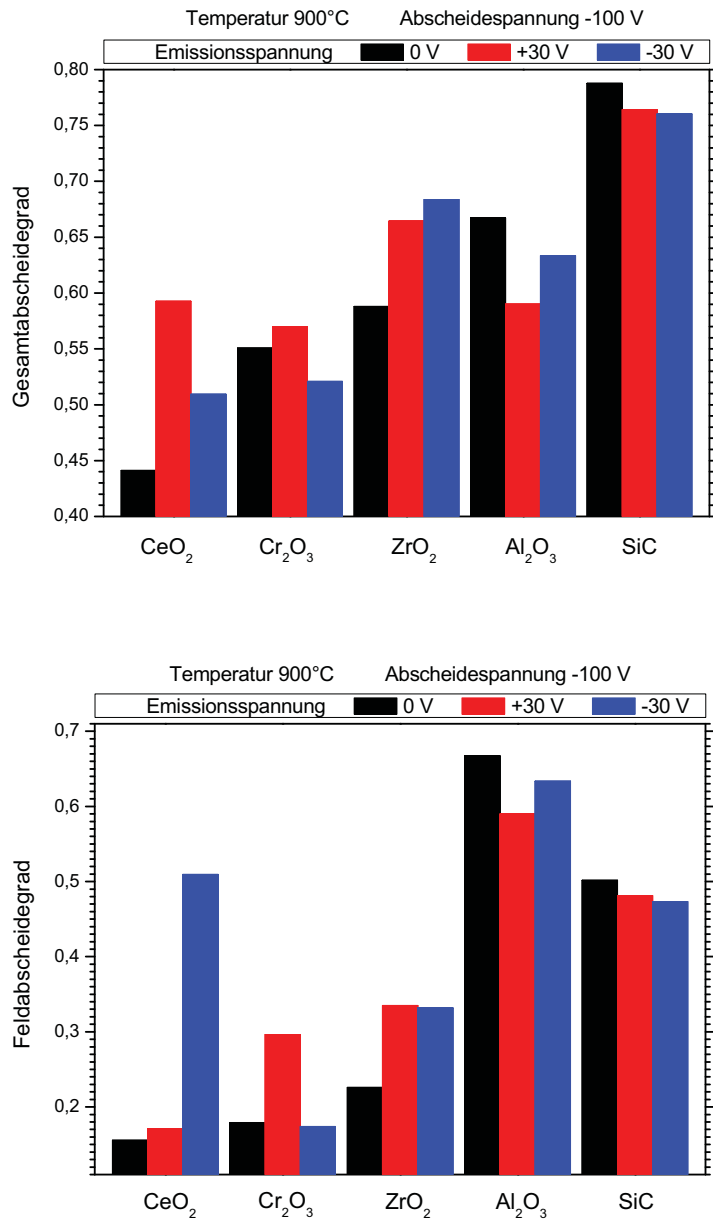


**Abbildung 5.39:** Abscheidegrade für Einzelkeramiken bei 1100°C und -10 V Abscheidespannung. **Oben:** Gesamtabscheidegrad. **Unten:** Feldabscheidegrad.

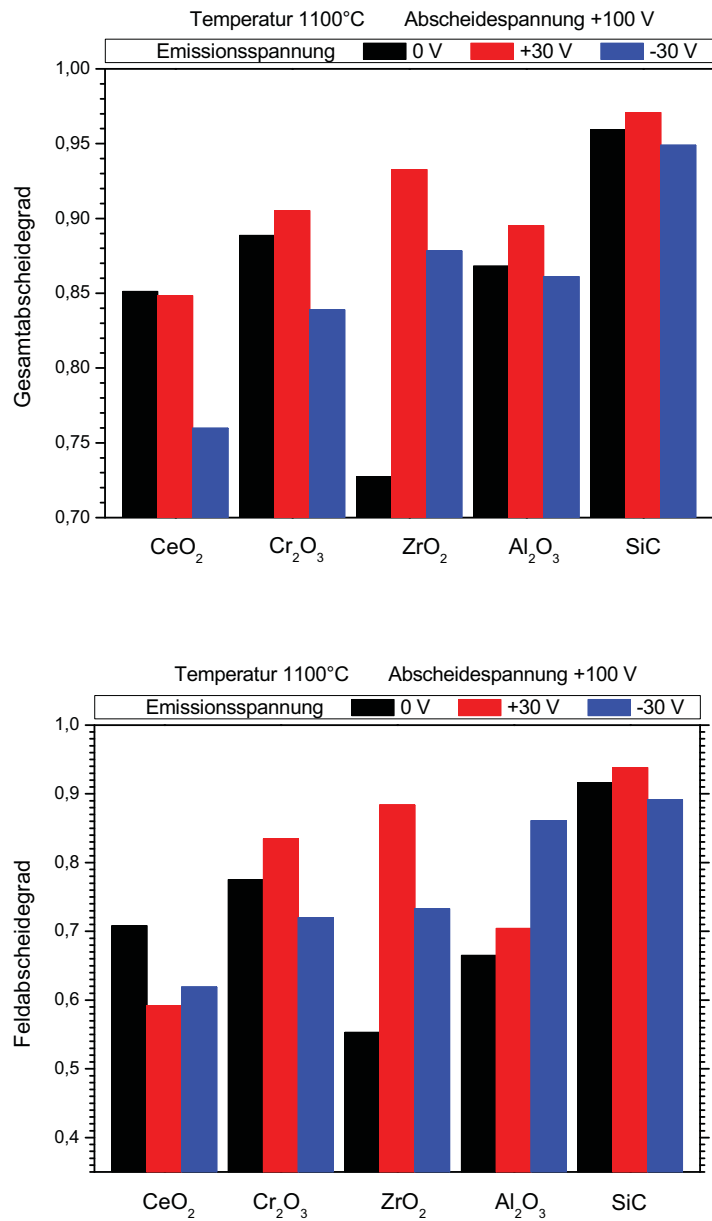




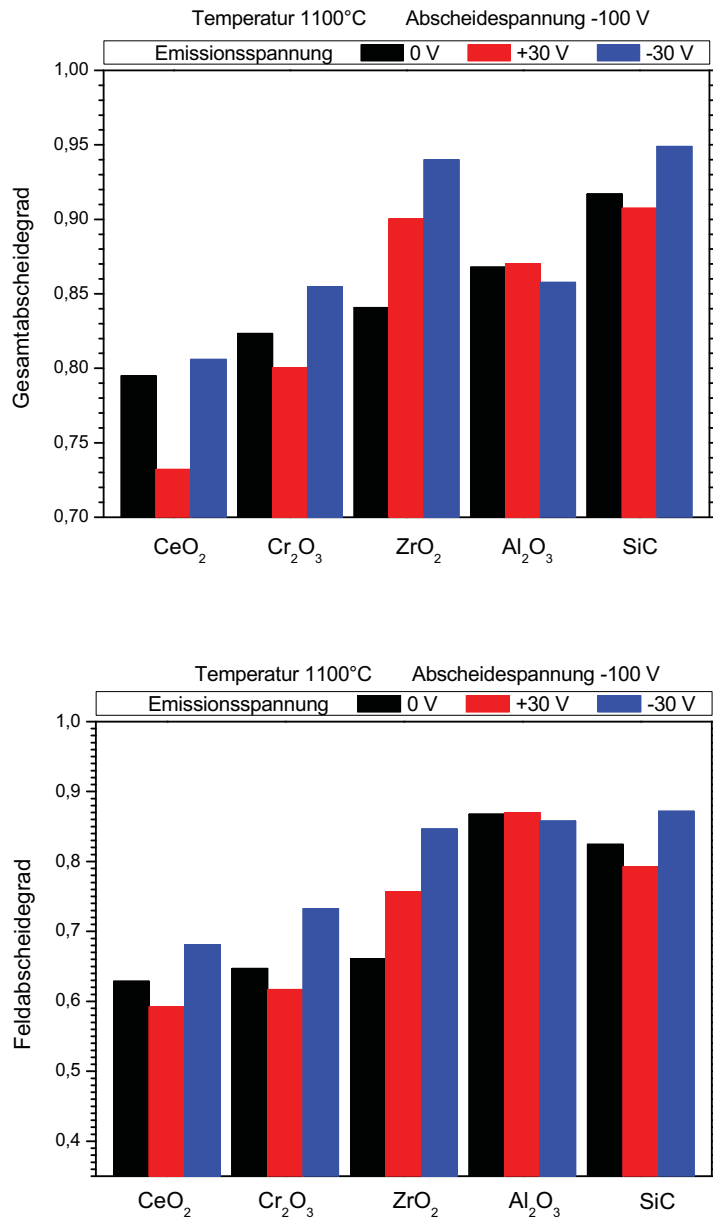
**Abbildung 5.40:** Abscheidegrade für Einzelkeramiken bei 900 °C und +100 V Abscheidespannung. **Oben:** Gesamtabscheidegrad. **Unten:** Feldabscheidegrad.



**Abbildung 5.41:** Abscheidegrade für Einzelkeramiken bei 900°C und -100 V Abscheidespannung. **Oben:** Gesamtabscheidegrad. **Unten:** Feldabscheidegrad.



**Abbildung 5.42:** Abscheidegrade für Einzelkeramiken bei 1100 °C und +100 V Abscheidespannung. **Oben:** Gesamtabscheidegrad. **Unten:** Feldabscheidegrad.



**Abbildung 5.43:** Abscheidegrade für Einzelkeramiken bei 1100 °C und -100 V Abscheidespannung. **Oben:** Gesamtabscheidegrad. **Unten:** Feldabscheidegrad.



## 6 Zusammenfassung und Diskussion

Die elektrochemischen Eigenschaften im für die Heißgasreinigung interessanten Temperaturbereich von 800 °C bis 1500 °C von Aluminiumoxid, Ceroxid, Chromoxid, Magnesiumoxid, Zirkoniumoxid sowie für einige Eigenschaften und Kombinationen auch die von Titandioxid und der Chromaluminiumoxid-Zirkoniumoxid-Mischkeramik SEPR konnten erfolgreich bestimmt werden. Hierbei wurden die spezifischen Widerstände beziehungsweise die Leitfähigkeiten der Keramiken und die Übergangswiderstände zwischen ihnen bestimmt, sowie die Potentialdifferenzen zwischen ihnen, ihre Bandlücken, mittels der indirekten Messung der thermoionischen Elektronenemissionen ihre Austrittsarbeiten und ,mittels impedanzspektroskopischen Messungen, ob Diffusionsleitung oder Leitung in Bändern vorlag.

Aluminiumoxid zeigte im gesamten Temperaturbereich eine schlechte Leitfähigkeit, die ungefähr eine Größenordnung über der Leitfähigkeit von Magnesiumoxid und eine Größenordnung unter der Leitfähigkeit von Chromoxid liegt. Wie alle getesteten Materialien zeigt Aluminiumoxid halbleiterähnliche Eigenschaften mit einem Anstieg der Leitfähigkeit um eine Größenordnung bei einer Temperaturerhöhung von ungefähr 300 °C. Impedanzspektroskopische Messungen zeigten normale Leitung in Bändern, also sind freie Elektronen im Leitungsband und Elektronenleerstellen („Löcher“) im Valenzband Träger des elektrischen Stromes. Aluminiumoxid besitzt die größte Bandlücke aller getesteten Keramiken und verhält sich daher eher wie ein Isolator. Die Bandlücke liegt bis 1300 °C bei ungefähr 5 eV und steigt dann sehr stark an, um sich ab einer Temperatur von 1400 °C im Bereich zwischen 7 eV und 8 eV zu bewegen. Die gemessene Austrittsarbeit von Aluminiumoxid kann bei Temperaturen bis 1300 °C als um 2 eV schwankend ermittelt werden. Bis zu einer Temperatur von 1400 °C steigt die gemessene Austrittsarbeit dann auf über 3 eV an, um dann wieder etwas abzusinken. In Kombination mit Chromoxid zeigt Aluminiumoxid im gesamten Temperaturbereich große Potentialdifferenzen. Bei Temperaturen im Bereich von 800 °C bis 1200 °C bietet die Kombination von Aluminiumoxid mit Zirkoniumoxid

aber ähnlich große Potentialdifferenzen und bietet sich damit als Ersatz an, um Chrom(VI)oxidbildung zu vermeiden.

Ceroxid zeigte bei niedrigen Temperaturen eine schlechte Leitfähigkeit, aber auch einen außergewöhnlich starken Anstieg der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur, so dass diese bei ab 1200 °C mit der Leitfähigkeit von Zirkoniumoxid vergleichbar war. Bei den impedanzspektroskopischen Messungen konnte normale elektrische Leitung in den Bändern durch mobile Elektronen oder Löcher beobachtet werden. Bei niedrigen Temperaturen hat Ceroxid eine sehr große Bandlücke von fast 5 eV. Mit wachsender Temperatur wird sie aber immer kleiner und liegt bei 1300 °C nur noch bei ungefähr 2 eV. Die gemessene Austrittsarbeit von Ceroxid scheint ebenfalls um ungefähr 2 eV zu schwanken. In keiner Kombination mit anderen Keramiken zeigte Ceroxid nennenswert große Potentialdifferenzen.

Chromoxid zeigte bei niedrigen Temperaturen eine mit Ceroxid vergleichbare relativ schlechte Leitfähigkeit, die sich allerdings anders als bei Ceroxid oder Titandioxid nur im üblichen Rahmen mit steigender Temperatur erhöhte, so dass Chromoxid oberhalb von 800 °C nach Magnesiumoxid und Aluminiumoxid die dritt schlechteste Leitfähigkeit aufweist. Bei den impedanzspektroskopischen Messungen zeigte Chromoxid als Einzelkeramik diffusionsleitende Eigenschaften, die aber in Keramikkombinationen mit elektronenleitenden Keramiken nicht mehr zu messen waren. Chromoxid hat bei einer Temperatur von 800 °C die mit 1,5 eV nach SEPR kleinste Bandlücke, sie steigt mit wachsender Temperatur aber immer weiter an und ist bei einer Temperatur von 1500 °C mit 4,9 eV nur noch ein wenig kleiner als die Bandlücke von Magnesiumoxid. Die gemessene Austrittsarbeit von Chromoxid steigt zwischen 1100 °C und 1300 °C gleichmäßig von 2 eV auf 3 eV und fällt danach auf ungefähr 2,6 eV ab. Im gesamten Temperaturbereich liefern die Keramikkombinationen von Chromoxid mit SEPR oder Aluminiumoxid betragsmäßig große Potentialdifferenzen.

Magnesiumoxid erwies sich als eine Keramik mit besonders geringer Leitfähigkeit. Bei Nutzung von Wechselspannungen in den impedanzspektroskopischen Messungen dominierte die kapazitive Kopplung zwischen den Kontakten die Impedanzspektren sowohl bei Einzelkeramiken als auch bei Keramikkombinationen mit Magnesium, so dass die Ladungsträger nicht bestimmt werden konnten. Dies war neben der geringen Leitfähigkeit auch darauf zurückzuführen, dass Magnesiumoxid durch Platin offenbar elektrisch nur sehr schlecht kontaktierbar ist. Nach Aluminiumoxid hat Magnesiumoxid die größte Bandlücke von allen getesteten Keramiken. Bis 1500 °C ist sie fast identisch mit der Bandlücke von Aluminiumoxid. Die

---

gemessenen Austrittsarbeiten von Magnesiumoxid sind vergleichsweise gering und liegen zwischen 1 eV und 2 eV bei Temperaturen unter 1400 °C und um 2,5 eV bei Temperaturen darüber. Die in den Leitfähigkeits- und Impedanzspektroskopiemessungen festgestellte Ladungsträgerarmut führt aber vermutlich dazu, dass das Material in den Abscheideversuchen trotzdem nur schlechte Aufladungs- und Abscheidungseffizienz zeigte. In Kombination mit Aluminiumoxid ergeben sich für Magnesiumoxid bei Temperaturen von über 1200 °C mit steigenden Temperaturen immer größere Potentialdifferenzen (zumindest bis zu einer Temperatur von 1500 °C, oberhalb dieser Temperatur liegen keine weiteren Messwerte vor). Damit ist diese Kombination neben den Kombinationen Chromoxid/SEPR und Aluminiumoxid/Chromoxid eine weitere Alternative für große Potentialdifferenzen, welche anders als die beiden anderen Kombinationen nicht die Gefahr der Chrom(VI)oxidbildung mit sich bringt.

Zirkoniumoxid in seiner verwendeten Form als yttriumstabilisiertes Zirkoniumoxid zeigt diffusionsleitende Eigenschaften, wobei es sich laut Literatur um die Bewegung zweifach negativ geladener Sauerstoffionen im wegen der Yttriumdotierung aus Gründen der Ladungsneutralität mit vielen Leerstellen versehenen Sauerstoffuntergitter handelt. Dies verleiht dem Material eine sehr gute Leitfähigkeit im gesamten Temperaturbereich. Zirkoniumoxid erwies sich auch als Material mit einer besonders kleinen Bandlücke, die nur für SEPR noch kleiner war. Im Bereich von 900 °C bis 1500 °C liegt die Bandlücke unterhalb von 2 eV. Die gemessene Austrittsarbeit von Zirkoniumoxid war schwierig zu ermitteln, da verschiedene Messmethoden recht abweichende Ergebnisse lieferten. Tendenziell scheint sich die gemessene Austrittsarbeit von Zirkoniumoxid bei Temperaturen bis 1300 °C aber bei ungefähr 2 eV zu bewegen und dann stark auf ungefähr 3 eV anzusteigen, um bis zu einer Temperatur von 1500 °C wieder auf etwa 2,6 eV abzufallen. In der Keramik Kombination Zirkoniumoxid/Aluminiumoxid zeigt Zirkoniumoxid im Temperaturbereich von 800 °C bis 1200 °C eine recht starke Potentialdifferenz.

Die Chromaluminiumoxid-Zirkoniumoxid-Mischkeramik SEPR zeigt im Vergleich zu ihren Bestandteilen keine außergewöhnlichen Eigenschaften und kann einfach als eine Mischung von Chromoxid und Zirkoniumoxid mit Eigenschaften im Bereich der Eigenschaften seiner Konstituenten aufgefasst werden. Die einzige Ausnahme hiervon ist die besonders kleine Bandlücke für SEPR, die sich im gesamten Temperaturbereich nie oberhalb von 1 eV bewegt.

Bei zusätzlichen Untersuchungen an Titandioxid zeigte dieses mit Ceroxid sehr vergleichbare Eigenschaften bezüglich der Leitfähigkeit und Ladungsträger. Wie



bei diesem ist die durch Elektronen getragene Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen vergleichsweise gering, wenn auch größer als für Magnesiumoxid und Aluminiumoxid, und steigt mit wachsender Temperatur außergewöhnlich stark an. Die Bandlücke von Titandioxid liegt für Temperaturen unterhalb von 1400 °C recht stabil um 3 eV. Die gemessene Austrittsarbeit beträgt ungefähr 2 eV in diesem Temperaturbereich. Bei einer Temperatur von 1500 °C steigt die gemessene Austrittsarbeit von Titandioxid aber auf 3 eV an.

Die Untersuchung der Aufladung von Titandioxidpartikeln im ein Rauchgas modellierendem Aerosol durch Thermoemission von Ladungsträgern aus dem umgebenden keramischen Material und den eingebrachten Keramikproben im Hochtemperaturmessaufbau und ihrer anschließenden Abscheidung unter Nutzung von elektrischen Feldern ergab steigende Auflade- und Abscheideeffizienz bei steigenden Temperaturen zumindest bis 1100 °C, möglicherweise aber auch darüber hinaus. Im Temperaturbereich von 900 °C bis 1200 °C konnte eine mit steigender Temperatur wachsende negative Aufladung der Partikel, vermutlich durch Elektronenemissionen aus den Keramikproben und aus den Ofenwänden, nachgewiesen werden. In der zylindersymmetrischen Abscheideanordnung erwiesen sich elektrische Abscheidefelder mit positiver Polung im Zentrum als deutlich effektiver als solche mit negativer Polung im Zentrum. Mittlere Feldstärken im Bereich von unter 160 V/cm bei Temperaturen von 900 °C bis herunter zu Feldstärken von unter 53 V/cm bei Temperaturen von 1100 °C genügten für einen Abscheidegrad von 90 %.

Zusätzliche Emissionsfelder im Eingangsbereich, in welchem die Titandioxidpartikel zunächst durch die thermoionischen Emissionsströme aufgeladen werden sollten, zeigten im allgemeinen keine systematische Verbesserung der Abscheideeffizienz. Bei höheren Temperaturen deutet sich jedoch eine leicht positive Wirkung von Feldern mit gleicher Polung der Abscheidefelder im Ausgangsbereich an, die aber vermutlich nicht auf eine Unterstützung der Aufladung, sondern über eine Auswirkung auf die Feldsymmetrie auf eine Verbesserung der Abscheidevorgänge zurückzuführen ist. Hierdurch kann die für einen erwünschten Abscheidegrad notwendige Abscheidespannung reduziert werden, was das Risiko von Ladungsüberschlägen reduziert.

Dies kann auch durch die Verwendung passender Keramikmaterialien im Eingangsbereich erreicht werden. Die Verwendung von Siliziumcarbid, die Verwendung einer Kombination von Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid (8YSZ) und im etwas geringeren Maße die Verwendung einer Kombination von Chromoxid und Zirkoniumoxid (8YSZ) ergab eine signifikante Verbesserung der Auflade- und Abscheideeffi-

---

zienz im Vergleich zum Referenzmaterial Aluminiumoxid. Dies ist im Falle der Keramikcombinationen möglicherweise auf die Potentialdifferenzen zwischen den Keramiken zurückzuführen, die für die Kombination Zirkoniumoxid/Aluminiumoxid im Temperaturbereich von 800 °C bis 1200 °C sehr groß war. Auch die in Dorsen erfolgreiche Keramikcombination aus Chromoxid und SEPR zeigte sehr hohe Potentialdifferenzen, was die These unterstützt. Andererseits ergeben sich für die im Vergleich zur Kombination Zirkoniumoxid/Aluminiumoxid in den Messungen im geringeren Maße ebenfalls effiziente Keramikcombination aus Chromoxid und Zirkoniumoxid keine nennenswerten Potentialdifferenzen.

Die Entfernung von Asche und Schlacke aus dem Rauchgas im Zuge der Heißgasreinigung mittels „thermoionischer Elektrofilter“ scheint möglich. Dabei könnte das Rauchgas ohne wirkungsgradmindernde Abkühlung und bei minimalem Druckverlust durch dem Ofenrohr des Abscheideofens nachempfundenen Rohre mit Zentralelektroden geleitet werden, die Abscheidefelder im Bereich einiger Dutzend bis weniger hundert Volt pro Zentimeter erzeugen. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen es zumindest im Hinblick auf die Abscheideleistung möglich erscheinen auf das wegen der möglichen Bildung von Chrom(VI)verbindungen problematische Material Chromoxid zu verzichten und statt dessen Siliziumcarbid oder eine Kombination aus Aluminiumoxid und Zirkoniumoxid zu verwenden.

Bis zu einer möglichen Anwendung des Konzeptes sind weitere Messungen mit höheren Partikelkonzentrationen und anderen, nach realer aus Kohle- oder Biomasseverfeuerung entstehenden Aschen und Schlacken modellierten oder aus solchen Verfeuerungen erzeugten Partikelmaterialien empfehlenswert, um zu klären, ob Asche und Schlacke bei den hohen Betriebstemperaturen wie gewünscht abfließen oder die thermoionischen Elektrofilter verstopfen, und welche Keramikmaterialien hiergegen Abhilfe verschaffen können.



## Literaturverzeichnis

- [1] SOLOMON, S. ; QIN, D. ; MANNING, M. ; CHEN, Z. ; MARQUIS, M. ; AVERYT, K. B. ; TIGNOR, M. ; MILLER, H. L.: *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007
- [2] PARRY, M. L. ; CANZIANI, O. F. ; PALUTIKOF, J. P. ; LINDEN, P. J. d. ; HANSON, C. E.: *Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change - Impacts, Adaptation and Vulnerability*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007
- [3] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: *World Energy Outlook*. 2010
- [4] METZ, B. ; DAVIDSON, O. ; CONINCK, H. de ; LOOS, M. ; MEYER, L.: *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage - Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2005
- [5] BUHRE, B. J. P. ; ELLIOTT, L. K. ; SHENG, C. D. ; GUPTA, R. P. ; WALL, T. F.: Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 31 (2005), Nr. 4, S. 283–307
- [6] McMULLAN, J. T. ; WILLIAMS, B. C. ; McCahey, S.: Strategic considerations for clean coal R&D. In: *Energy Policy* 29 (2001), S. 441–452
- [7] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: *Power Generation from Coal - Measuring and Reporting Efficiency Performance and CO<sub>2</sub> Emissions*. 2010
- [8] LAMBERTZ, J. ; EWERS, J.: Clean coal power. In: *VGB Power Tech* (2006), S. 72–77

- [9] FÖRSTER, M.: Pressurized pulverized coal combustion - a coal-based combined-cycle state of the cooperative project: cleaned flue gas matches specifications for use with gas turbines. In: *Int. J. Energy Technology and Policy* 5 (2007), Nr. 3, S. 383–390
- [10] DESCAMPS, C. ; BOUALLOU, C. ; KANNICHE, M.: Efficiency of an integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant including CO<sub>2</sub> removal. In: *Energy* 33 (2008), S. 874–881
- [11] ARBEITSGEMEINSCHAFT ENERGIEBILANZEN E.V.: Primärenergieverbrauch 2010. (2011)
- [12] ARBEITSGEMEINSCHAFT ENERGIEBILANZEN E.V.: Energiebilanzen der Bundesrepublik Deutschland 1990-2009. (2011)
- [13] DEUTSCHER BUNDESTAG - 14. WAHLPERIODE: *Endbericht der Enquete-Kommission „Nachhaltige Energieversorgung unter den Bedingungen der Globalisierung und der Liberalisierung“*. Bundesanzeiger Verlagsgesellschaft mbH, Berlin, 2002
- [14] ARBEITSGEMEINSCHAFT ENERGIEBILANZEN E.V.: Bruttostromerzeugung in Deutschland von 1990 bis 2010 nach Energieträgern. (2011)
- [15] VGB POWERTECH: *Konzeptstudie Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen (RWK NRW)*. 2004
- [16] WORLD ENERGY COUNCIL: *Survey of Energy Resources*. 19. Auflage. 2001
- [17] FÖRSTER, M. ; NEUMANN, F. ; PAVONE, D. ; TELÖKEN, R.: Flue gas cleanup at temperatures about 1400 °C for a coal fired combined cycle power plant: state and perspectives in the pressurized pulverized coal combustion (PPCC) project. In: *Second International Conference on Clean Coal Technologies for our Future, Sardinien, Italien* (2005)
- [18] FÖRSTER, M. ; NEUMANN, F. ; TELÖKEN, R. ; PAVONE, D.: Druckkohlenstaubfeuerung: aktueller Fortschritt des kohlebasierten GuD-Prozesses in Richtung Gasturbinenverträglichkeit und Stand des Entwicklungsprojektes. In: *VGB-PowerTech* 85 (2005), Nr. 38-41
- [19] MÜLLER, M.: Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt. 2008, Kapitel Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von

Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlestaubfeuerung

- [20] WEBER, C. M.: *Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen*, RWTH Aachen, Diss., 2008
- [21] KNEER, R. ; ABEL, D. ; NIEHUIS, R. ; MAIER, H. R. ; MODIGELL, M. ; PETERS, N.: Entwicklung eines CO<sub>2</sub>-emissionsfreien Kohleverbrennungsprozesses zur Stromerzeugung. In: *VDI-Berichte 1888* (2005), S. 5–15
- [22] DAMEN, K. ; TROOST, M. van ; FAAIJ, A. ; TURKENBURG, W.: A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO<sub>2</sub> capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 32 (2006), S. 215–246
- [23] OLESCHKO, H.: *Freisetzung von Alkalien und Halogeniden bei der Kohleverbrennung*, RWTH Aachen, Diss., 2007
- [24] HANNEMANN, F. ; SCHIFFERS, U. ; KARG, J. ; KANAAR, M.: Buggenum Experience and Improved Concepts for Syngas Applications. In: *Gasification Technologies Conference, San Francisco* (2002)
- [25] SCHLOESSER, L. L.: Polygeneration: Market Barriers and Incentives Considered. In: *Proceedings of the 23<sup>rd</sup> International Pittsburgh Coal Conference* (2006)
- [26] PALL CORPORATION: *Dia-Schumalith N Ceramic Membrane Filter Elements, Data Sheed*, 2009
- [27] HEMMER, G. ; HOFF, D. ; KASPER, G.: Thermo-analysis of fly ash and other particulate materials for predicting stable filtration of hot gases. In: *Advanced Powder Technology* 14 (2003)
- [28] KRASNYI, B. L. ; TARASOVSKII, V. P. ; VAL'DBERG, A. Y. ; KAZNACHEEVA, T. O.: Porous permeable ceramics for filter elements cleaning hot gases from dust. In: *Glass and Ceramics* 62 (2005), Nr. 5-6
- [29] SCHEIBNER, B. ; WOLTERS, C.: Schumacher Hot Gas Filter Long-Term Operating Experience in the NUON POWER Buggenum IGCC Power Plant. In: *5<sup>th</sup> International Symposium and Exhibition 'Gas Cleaning at High Temperatures'* (2002)

- [30] KRASNYI, B. L. ; TARASOVSKII, V. P. ; KRASNYI, A. B. ; BONDAR', V. V. ; VALDBERG, A. Y.: High-Temperature cleaning of hot industrial furnace gases by filtering elements made of porous permeable ceramics. In: *Refractories and Industrial Ceramics* 47 (2006), Nr. 6
- [31] MÜLLER, M. ; WACKERL, J. ; WENZEL, D.: Stand der Arbeiten. In: *PA-Sitzung des AiF-Vorhabens 275Z Feinstpartikelabscheidung für Hochtemperaturprozesse*, 2008
- [32] MÜLLER, M. ; ABBAS, B. ; FRICKE, C. ; PRIKHODOVSKY, A. ; WILLENBORG, W. ; WOLF, K.-J. ; ZUEV, A. ; HILPERT, K. ; SINGHEISER, L.: Grundlegende Untersuchungen zur Alkalirückhaltung sowie zur Korrosionsbeständigkeit und Verdampfung keramischer Materialien der Druckkohlestaubfeuerungsanlage in Dorsten - Abschlussbericht / IWV-2, Forschungszentrum Jülich. 2003. – Forschungsbericht
- [33] MEYER, J. ; UMHAUER, H. ; REUTER, K. ; SCHIEL, A. ; KASPER, G. ; FÖRSTER, M.: Concentration and size measurements of fly ash particles from the clean gas side of a pressurised pulverised coal combustion test facility. In: *Powder Technology* 180 (2008), Nr. 1-2, S. 57–63
- [34] FÖRSTER, M.: Ergebnisse des F&E-Programms Druckkohlestaubfeuerung. Aktuelle Fortschritte in Richtung Gasturbinenverträglichkeit und Stand der Rauchgasreinigung. In: *Viertes Statusseminar Druckflamm*. Dortmund, 2004
- [35] MACDONALD, J. R.: *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*. Wiley, 1987
- [36] BARSOUKOV, E. ; MACDONALD, J. R.: *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 2. Auflage. Wiley, 2005
- [37] GABRIELLI, C.: *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*. Solartron, 1981
- [38] HSIEHA, G. ; FORD, S. J. ; MASON, T. O. ; PEDERSON, L. R.: Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part I. Simulation of reference electrode artifacts in three-point measurements. In: *Solid State Ionics* 91 (1996), Nr. 3-4, S. 191–201

- 
- [39] HSIEHA, G. ; MASON, T. O. ; PEDERSON, L. R.: Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part II. Electrode artifacts in three-point measurements on Pt/YSZ. In: *Solid State Ionics* 91 (1996), Nr. 3-4, S. 203–212
- [40] HSIEHA, G. ; MASON, T. O. ; PEDERSON, L. R.: Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part VI. Four-point measurements of solid materials systems. In: *Solid State Ionics* 100 (1997), Nr. 3-4, S. 297–311
- [41] EDWARDS, D. D. ; HWANG, J.-H. ; FORD, S. J. ; MASON, T. O.: Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part V. Apparatus contributions and corrections. In: *Solid State Ionics* 99 (1997), Nr. 1-2, S. 85–93
- [42] HWANG, J. H. ; KIRKPATRICK, K. S. ; MASON, T. O. ; GARBOCZI, E. J.: Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part IV. Electrode contact effects. In: *Solid State Ionics* 98 (1997), Nr. 1-2, S. 93–104
- [43] HSIEHA, G. ; MASON, T. O. ; GARBOCZI, E. J. ; PEDERSON, L. R.: Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part III. Effect of reference electrode geometry/position. In: *Solid State Ionics* 96 (1997), Nr. 3-4, S. 153–172
- [44] ASHCROFT, N. W. ; MERMIN, N. D.: *Festkörperphysik*. 3. Auflage. Oldenburg, 2007
- [45] GERTHSEN, C.: *Physik*. 22. Auflage. Springer, 2003
- [46] BERGMANN, L. ; SCHAEFER, C. ; KASSING, R. von ; FUMAGALLI, P. ; THOMAS, L. K. ; SCHILLING, W. ; SCHERZ, U. ; SALBECK, J. ; LUGER, P. ; LÖHNEYSSEN, H. von ; IBACH, H. ; HILLMER, H. ; HILLEBRANDS, B. ; BURKARD, G. ; GIESEN, M. ; BLÜGEL, S.: *Bergmann Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6, Festkörper*. 2. Auflage. Walter de Gruyter, 2005
- [47] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*. 2. Auflage. Springer, 2005
- [48] MOHR, P. J. ; TAYLOR, B. N. ; NEWELL, D. B.: *The 2010 CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants*. <http://physics.nist.gov/constants>, September 2011,



- [49] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. 12. Auflage. Oldenburg, 1999
- [50] IBACH, H. ; LÜTH, H.: *Festkörperphysik*. 6. Auflage. Springer, 2002
- [51] KOPITZKI, K. ; HERZOG, P.: *Einführung in die Festkörperphysik*. 5. Auflage. Teubner, 2004
- [52] SZE, S. M. ; NG, K. K.: *Physics of semiconductor devices*. 3. Auflage. John Wiley and Sons, 2007
- [53] HARRISON, W. A.: *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*. Dover Publications, 1989
- [54] JAECKEL, R. ; WAGNER, B.: Photo-electric measurement of the work function of metals and its alteration after gas adsorption. In: *Vacuum* 13 (1963), S. 509–511
- [55] SEMOV, Y. I.: Work Function of Oxidized Metal Surfaces and Estimation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Film Band Structure Parameters. In: *Physica Status Solidi* 32 (1969), Nr. K41
- [56] THOMSON, J. J.: On the masses of the ions in gases at low pressures. In: *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science* 48 (1899), S. 547–567
- [57] RICHARDSON, O. W.: The emission of electrons from tungsten at high temperatures: An experimental proof that the electric current in metals is carried by electrons. In: *Science* 38 (1913), Nr. 967, S. 57–61
- [58] In: CONDON, E. U. ; ODISHAW, H.: *Handbook of Physics, Chapter 6, Thermionic Emission*. Mc Gray Hill, New York, 1958, S. 875–882
- [59] WEISSMANTEL, C. ; HAMANN, C.: *Grundlagen der Festkörperphysik*. 4. Auflage. Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg - Leipzig, 1992
- [60] SHELTON, H.: Thermionic emission from a planar tantalum crystal. In: *Physical Review* 107 (1957), Nr. 6, S. 1553–1557
- [61] NOBEL-STIFTUNG: <http://nobelprize.org/>, September 2011

- 
- [62] DUSHMAN, S.: Electron emission from metals as a function of temperature. In: *Physical Review* 21 (1923), Nr. 6, S. 623–636
- [63] LANGMUIR, I.: Vapor pressures, evaporation, condensation and adsorption. In: *Journal of the American Chemical Society* 54 (1932), S. 2798–2832
- [64] STOEKLE, E. R.: Thermionic currents from molybdenum. In: *Physical Review* 8 (1916), Nr. 5, S. 534–560
- [65] DAVISSON, C. ; GERMER, L. H.: The thermionic work function of tungsten. In: *Physical Review* 20 (1922), Nr. 4, S. 300–330
- [66] DUSHMAN, S. ; ROWE, H. N. ; EWALD, J. ; KIDNER, C. A.: Electron emission from tungsten, molybdenum and tantalum. In: *Physical Review* 25 (1925), Nr. 3, S. 338–360
- [67] BRIDGMAN, P. W.: The universal constant of thermionic emission. In: *Physical Review* 27 (1926), S. 173–180
- [68] WEHNELT, A.: Über den Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallverbindungen und damit zusammenhängende Erscheinungen. In: *Annalen der Physik* 319 (1904), Nr. 8, S. 425–468
- [69] WILSON, W.: The loss in energy of wehnelt cathodes by electron emission. In: *The loss in energy of wehnelt cathodes by electron emission. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 3 (1917), Nr. 6, S. 426–427
- [70] JENTZSCH, F.: Über die Elektronenemission glühender Metalloxyde. In: *Annalen der Physik* 332 (1908), Nr. 11, S. 129–156
- [71] F. HARMS, W. W.: *Handbuch der Experimentalphysik Band 13, 2. Teil. Physik der Glühelektroden von W. Schottky und H. Rothe.* Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig, 1928
- [72] PFORTE, W. S.: Über die Vergrößerung des Sättigungsstromes von Glühkathoden durch starke elektrische Felder. In: *Zeitschrift für Physik* 49 (1928), Nr. 1-2, S. 46–51
- [73] NEUBRAND, T.: *Untersuchungen zum Einfluss der Austrittsarbeit bei der elektrochemischen Promotion katalytischer Reaktionen*, Universität Hannover, Diss., 2006

- [74] In: LIDE, D. R.: *CRC Handbook on Chemistry and Physics*. 89. Auflage. CRC-Press, 2008, S. 12–114
- [75] TIPLER, P. A. ; LLEWELLYN, R. A.: *Modern Physics*. 3. Auflage. W.H. Freeman, 1999
- [76] REUTER-HACK, K.: *Hochtemperaturaufladung von gasgetragenen Partikelsystemen*, Universität Karlsruhe (TH), Diss., 2011. – noch unveröffentlicht
- [77] ARDENNE, M. von: *Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1956
- [78] FOMENKO, Vadim S.: *Handbook of Thermionic Properties: Electronic Work Functions and Richardson Constants of Elements and Compounds*. Springer, 1966
- [79] REUTER-HACK, K. ; KASPER, G. ; WEBER, A. P.: Temperature dependence of the work function of free nanoparticle agglomerates. In: *Applied Physics A* 95 (2009), S. 629–634
- [80] KIEJNA, A.: On the temperature dependence of the work function. In: *Surface Science* 178 (1986), S. 349–358
- [81] HERRING, C. ; NICHOLS, M.H.: Work function measurements of contact materials for industrial use. In: *Reviews of Modern Physics* 21 (1949), S. 185–270
- [82] KIEJNA, A. ; WOJCIECHOWSKI, K. F. ; ZEBROWSKI, J.: The temperature dependence of the work functions. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 9 (1979), Nr. 7, S. 1361–1366
- [83] SMITH, L. P.: The emission of positive ions from tungsten and molybdenum. In: *Physical Review* 35 (1930), Nr. 4, S. 381–395
- [84] WRIGHT, R. W.: Positive and negative thermionic emission from molybdenum. In: *Physical Review* 60 (1941), Nr. 6, S. 465–467
- [85] FRIEDLANDER, S. K.: *Smoke, Dust, and Haze - Fundamentals of Aerosol Dynamics*. Oxford University Press, 1999
- [86] HINDS, W. C.: *Aerosol Technology - Properties, Behaviour and Measurement of Airborne Particles*. John Wiley & Sons, 1999

- 
- [87] MARQUARD, A.: *Unipolare Aufladung nanoskaliger Aerosolpartikeln bei hohen Ladungsträgerdichten*, Universität Karlsruhe, Diss., 2006. – Cuvillier Verlag Göttingen
- [88] LAWLESS, P. A.: Particle charging bounds, symmetry relations, and an analytic charging rate model for the continuum regime. In: *Aerosol Science* 27 (1996), Nr. 2, S. 191–215
- [89] KIRSCH, A. A. ; ZAGNIT'KO, A. V.: Diffusion charging of submicrometer aerosol particles by unipolar ions. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 80 (1980), Nr. 1, S. 111–117
- [90] MARQUARD, A.: *Unipolar field and diffusion charging in the transition regime. Part I: A 2-D limiting-sphere model*. 2007
- [91] ZWAAG, T. van d. ; HAEP, S. ; SCHMIDT, K. G.: Simulation of electrical effects with respect to fine particle separation at conditions of pressurized pulverized coal combustion. In: *Powder Technology* 180 (2008), S. 97–101
- [92] ZWAAG, T. van d.: Feinstpartikelabscheidung für Hochtemperaturprozesse unter Nutzung aktiver und passiver, thermisch induzierter Potentialfelder. In: *Jahrestreffen der ProcessNet-Fachausschüsse*, 2011
- [93] REUTER-HACK, K. ; MEYER, J.: *Feinstpartikelabscheidung für Hochtemperaturprozesse unter Nutzung aktiver und passiver, thermisch induzierter Potentialfelder*. 2008
- [94] MÜLLER, M. ; ESCOBAR, I. ; FLORJAN, M. ; OLESCHKO, H. ; WACKERL, J. ; WEBER, C. ; YAZHENSKIKH, E. ; SINGHEISER, L.: Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung, Heißgaschemie und Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe in fortschrittlichen Kombiprozessen auf Kohlebasis - 5. Zwischenbericht / IWV-2, Forschungszentrum Jülich. 2003. – Forschungsbericht
- [95] PATNAIK, P.: *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill, 2002
- [96] HUSSEY, J. ; WILSON, J.: *Advanced Technical Ceramics Directory and Databook*. Springer, 1998
- [97] MARTIENSSEN, W. ; WARLIMONT, H.: *Springer handbook of condensed matter and materials data*. Springer, 2005

- [98] MERCK: *Sicherheitsdatenblatt Ceroxid*, 2004
- [99] BRAUER, G.: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie Band II*. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1978
- [100] GESTIS-STOFFDATENBANK DES IFA: *Chrom(III)-oxid*, 2011
- [101] FISHER SCIENTIFIC: *Material Safety Data Sheet Magnesium oxide*, 2007
- [102] GESTIS-STOFFDATENBANK DES IFA: *Zirkonium(IV)-oxid*, 2011
- [103] MAYER, H.: *Oxidkeramische Produkte für die Hochtemperaturtechnik*. Friatec, 2008
- [104] RICKERT, H.: Feste Ionenleiter - Grundlagen und Anwendungen. In: *Angewandte Chemie* 90 (1978), S. 38–43
- [105] GESTIS-STOFFDATENBANK DES IFA: *Titan(IV)-oxid*, 2011
- [106] GESTIS-STOFFDATENBANK DES IFA: *Siliziumcarbid*, 2011
- [107] FRIATEC: *Friatec-Degussit Oxidkeramik - Lieferprogramm Standardprodukte*, 2008
- [108] APPLICHEM: *Sicherheitsdatenblatt Polyvinylbutyral*, 2009
- [109] W. C. HERAEUS GMBH: *Heraeus Precious Metal Powders - State of the Art Conductive Powder for your Electronic Application*, 2009
- [110] SOLARTRON ANALYTICAL: *1287 Electrochemical Interface, User guide*, 1999
- [111] SOLARTRON ANALYTICAL: *1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer, Operating Manual*, 1996
- [112] HAMA: *Digitalmultimeter EM393*, 2010
- [113] ZWAAG, T. van d. ; REUTER-HACK, K. ; HERB, M. ; WENZEL, D. ; SOMANAHALLI, P. ; HAEP, S. ; MEYER, J. ; MÜLLER, M.: Feinstpartikelabscheidung für Hochtemperaturprozesse unter Nutzung aktiver und passiver, thermisch induzierter Potentialfelder - Schlussbericht zum AiF-Vorhaben 275 Z / IUTA, KIT, FZ Jülich. 2011. – Forschungsbericht
- [114] HINDS, W. C.: *Aerosol Technology*. John Wiley & Sons, 1982

- [115] LIU, B. Y. H. ; PUI, D. Y. H.: On the performance of the electrical aerosol analyzer. In: *Journal of Aerosol Science* 6 (1975), Nr. 3-4, S. 249–264
- [116] TSI PARTICLE INSTRUMENTS: *Model 3022A Condensation Particle Counter*. Revision 1, 2002
- [117] GRIMM AEROSOL TECHNIK: *Series 5.400 Ultrafine Particle Counter*
- [118] *Kapitel 4: Electronic Configuration and Properties of the Elements*. In: DEAN, J. A. (Hrsg.): *Lange's Handbook of Chemistry*. 15. Auflage. McGraw-Hill, 1999
- [119] INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION: *IEC 751, DIN EN 60751*, 1990
- [120] KÜPFMÜLLER, K. ; MATHIS, W. ; REIBINGER, A.: *Theoretische Elektrotechnik*. 18. Auflage. Springer, 2008
- [121] BLOBEL, V. ; LOHRMANN, E.: *Statistische und numerische Methoden der Datenanalyse*. Teubner, 1998

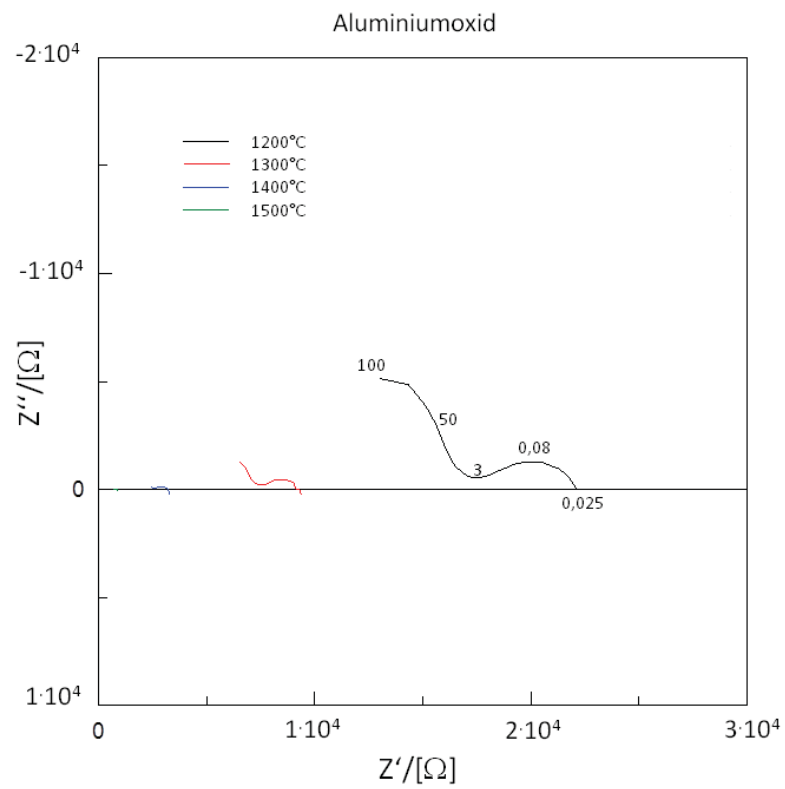


# A Impedanzspektren

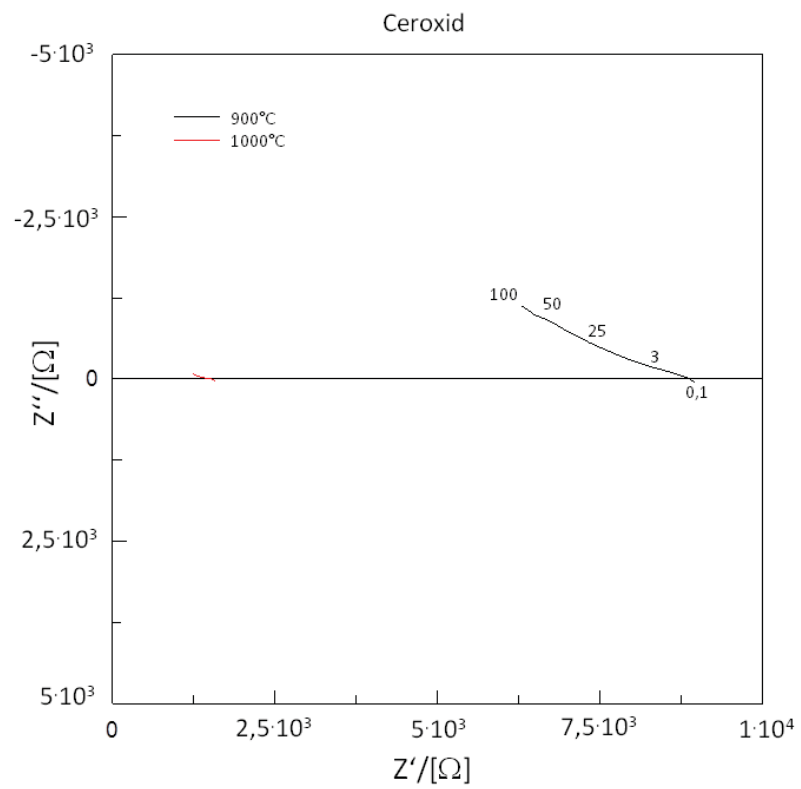
## Übersicht

Aluminiumoxid	Seite XII
Ceroxid	Seite XIII
Chromoxid	Seite XIV
Magnesiumoxid	Seite XV
Zirkoniumoxid	Seite 85
SEPR	Seite XVI
Titanoxid	Seite 84
Aluminiumoxid/Chromoxid	Seite 83
Ceroxid/Aluminiumoxid	Seite XVII
Ceroxid/Chromoxid	Seite XVIII
Magnesiumoxid/Ceroxid	Seite XIX
Magnesiumoxid/Chromoxid	Seite XX
Magnesiumoxid/Zirkoniumoxid	Seite XXI
Zirkoniumoxid/Aluminiumoxid	Seite XXII
Zirkoniumoxid/Ceroxid	Seite XXIII
Zirkoniumoxid/Chromoxid	Seite XXIV
Chromoxid/SEPR	Seite XXV

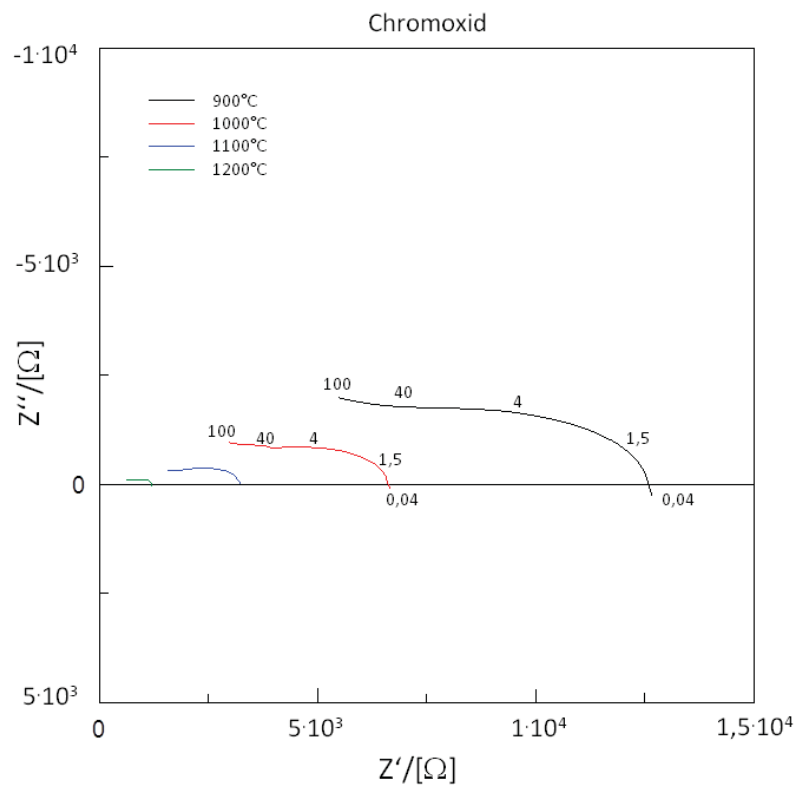




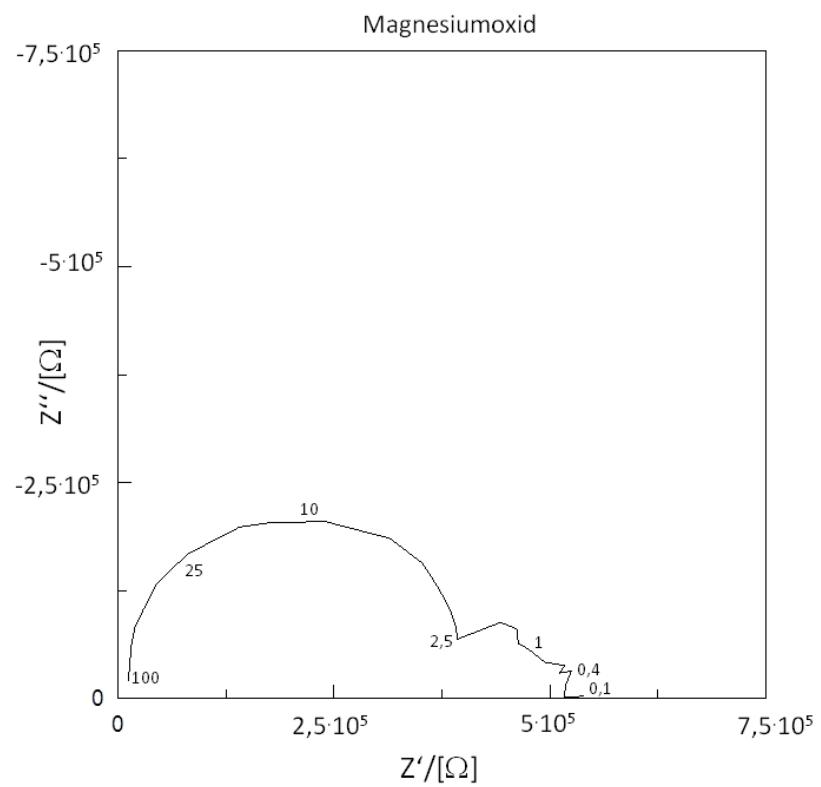
**Abbildung A.1:** Impedanzspektrum von Aluminiumoxid, als Elektronenleitung klassifiziert. Die Zahlen an der Kurve bezeichnen die Frequenz in kHz.



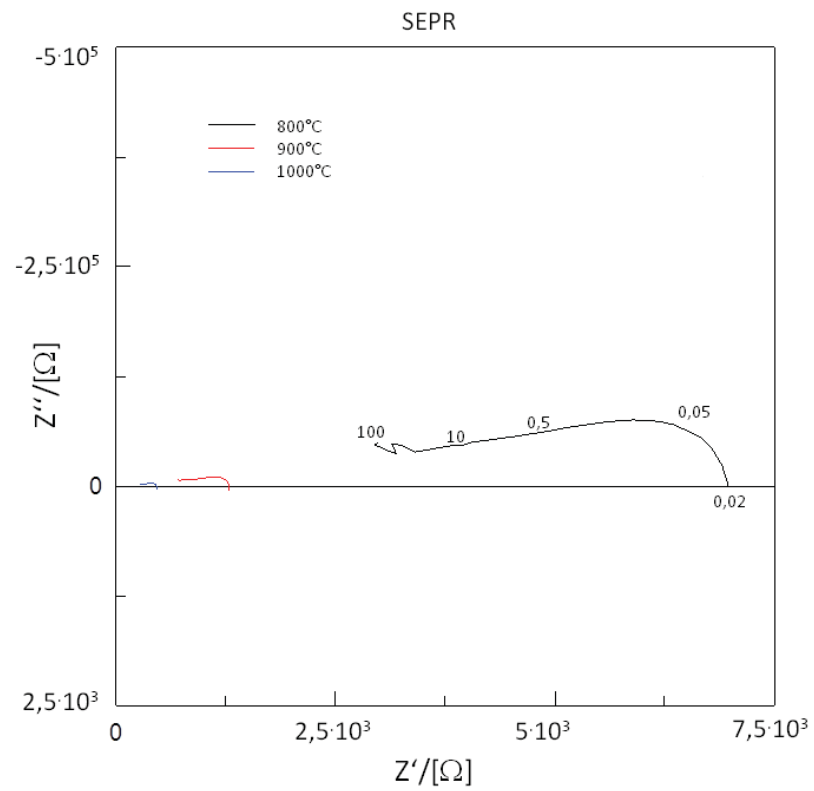
**Abbildung A.2:** Impedanzspektrum von Ceroxid, als Elektronenleitung klassifiziert. Die Zahlen an der Kurve bezeichnen die Frequenz in kHz.



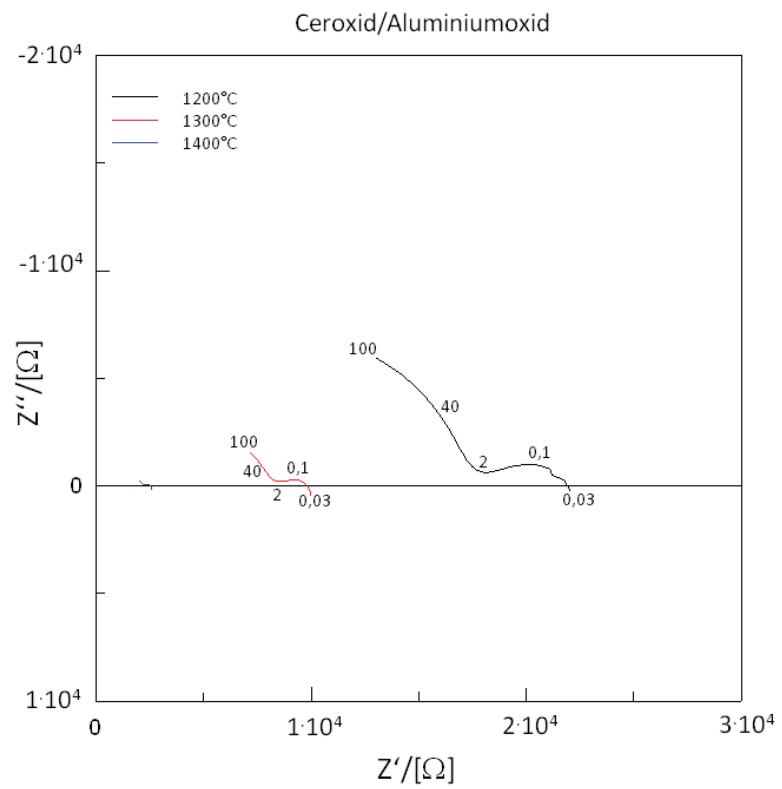
**Abbildung A.3:** Impedanzspektrum von Chromoxid, als Diffusionsleitung klassifiziert. Die Zahlen an der Kurve bezeichnen die Frequenz in kHz.



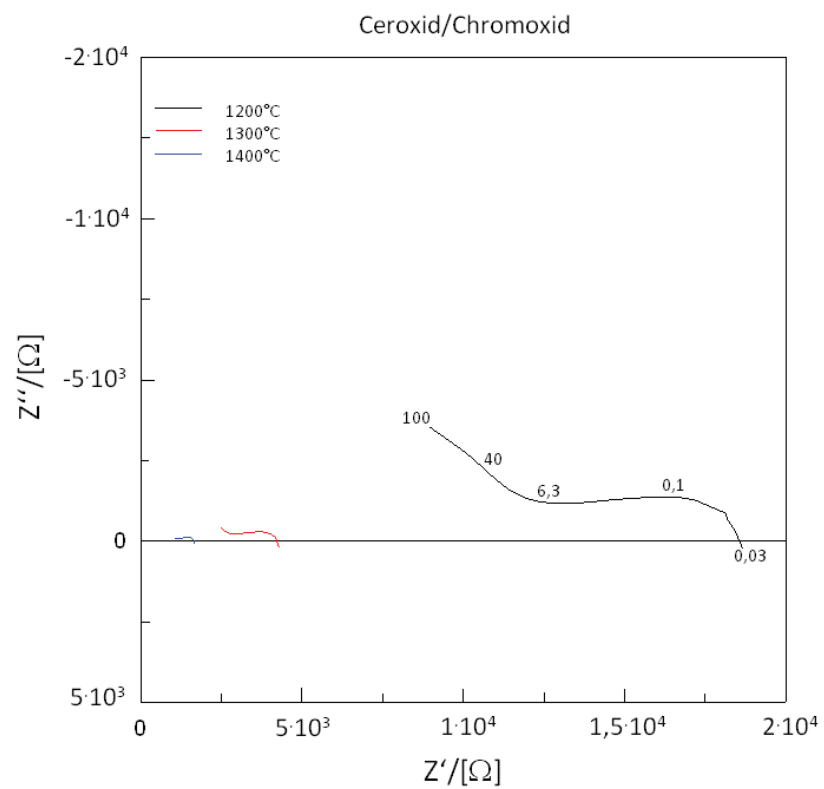
**Abbildung A.4:** Impedanzspektrum von Magnesiumoxid, als kapazitätsdominiertes Impedanzspektrum klassifiziert. Die Zahlen an der Kurve bezeichnen die Frequenz in kHz.



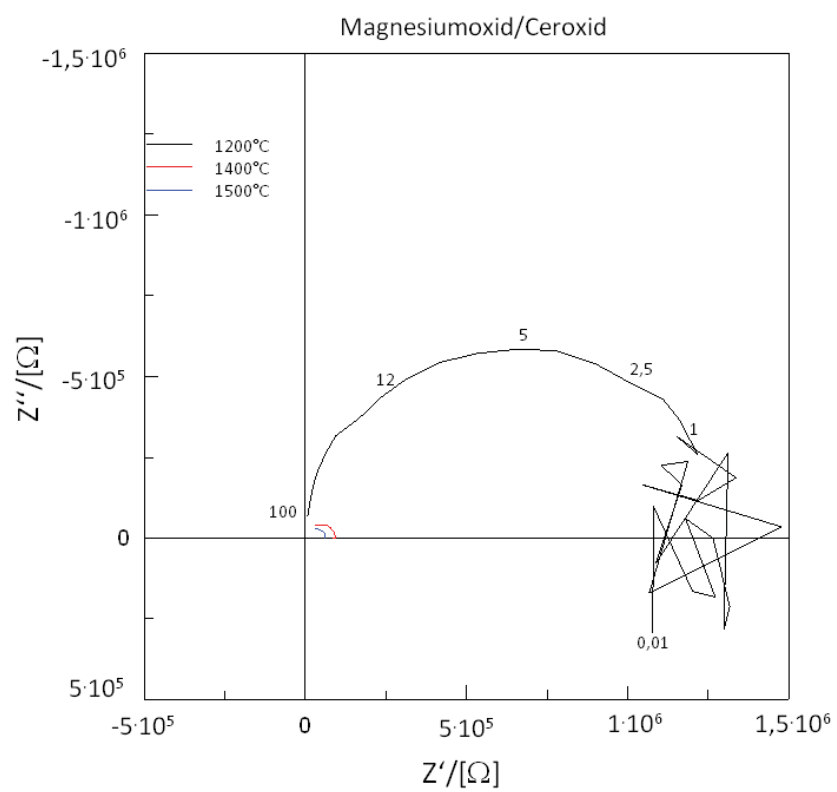
**Abbildung A.5:** Impedanzspektrum von SEPR, als Diffusionsleitung klassifiziert. Die Zahlen an der Kurve bezeichnen die Frequenz in kHz.



**Abbildung A.6:** Impedanzspektrum von Ceroxid/Aluminiumoxid, als Elektronenleitung klassifiziert. Die Zahlen an der Kurve bezeichnen die Frequenz in kHz.

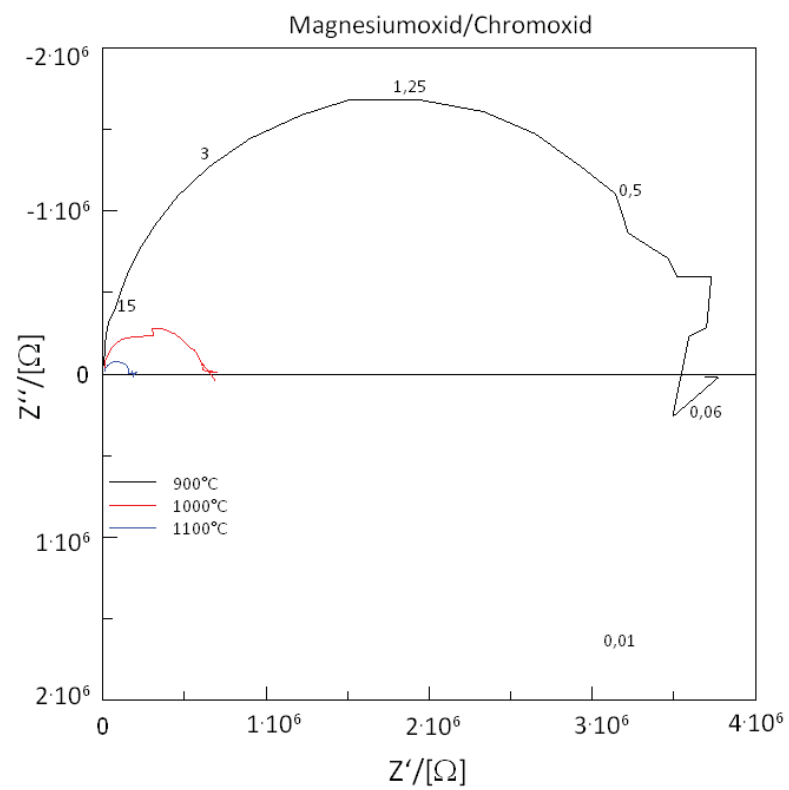


**Abbildung A.7:** Impedanzspektrum von Ceroxid/Chromoxid, als Elektronenleitung klassifiziert. Die Zahlen an der Kurve bezeichnen die Frequenz in kHz.

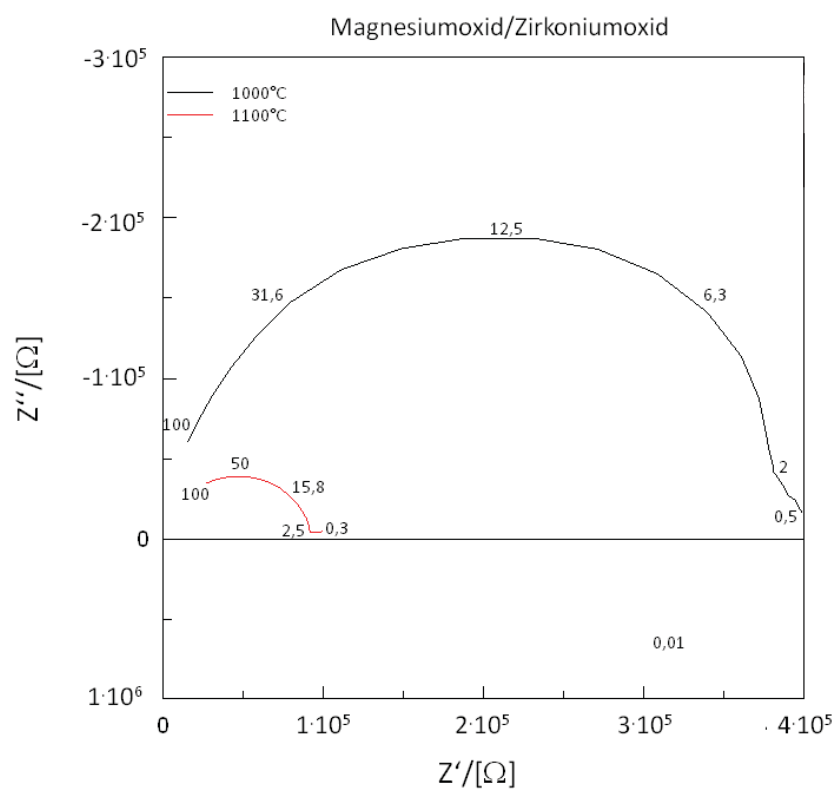


**Abbildung A.8:** Impedanzspektrum von Magnesiumoxid/Ceroxid, als kapazitätsdominiertes Impedanzspektrum klassifiziert. Die Zahlen an der Kurve bezeichnen die Frequenz in kHz.

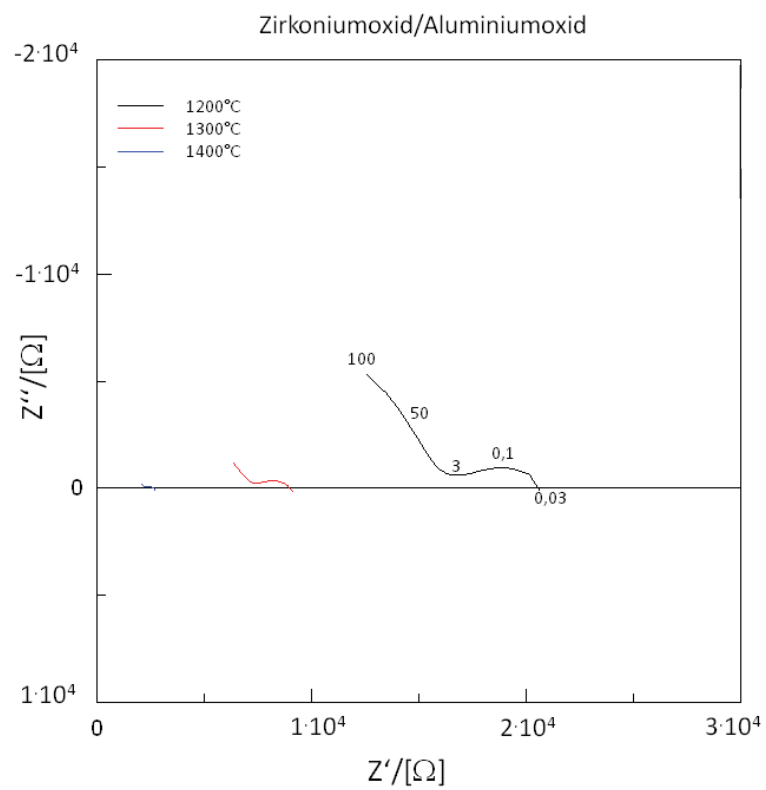




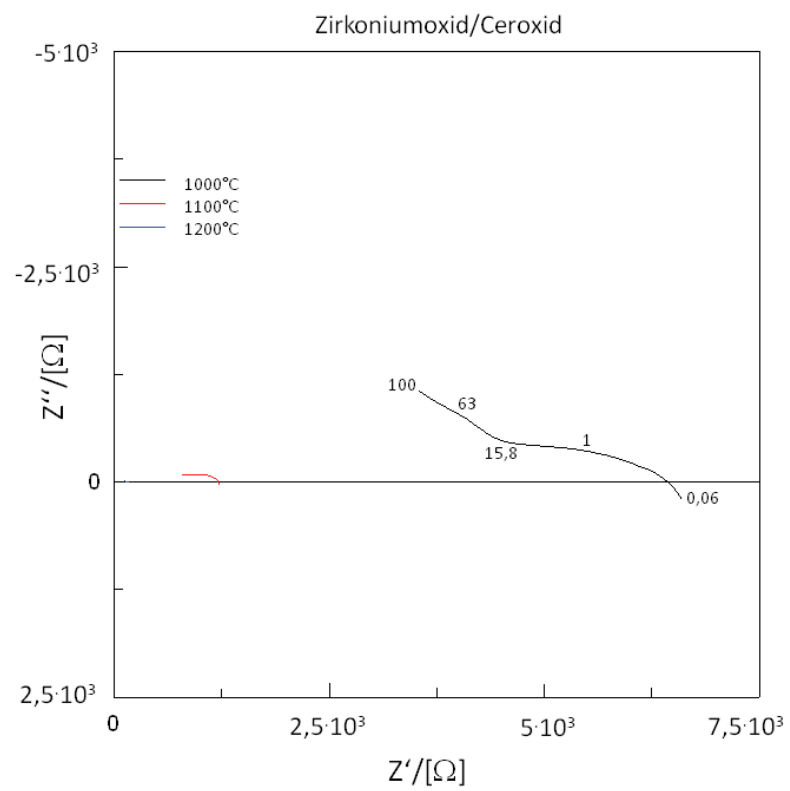
**Abbildung A.9:** Impedanzspektrum von Magnesiumoxid/Chromoxid, als kapazitätsdominiertes Impedanzspektrum klassifiziert. Die Zahlen an der Kurve bezeichnen die Frequenz in kHz.



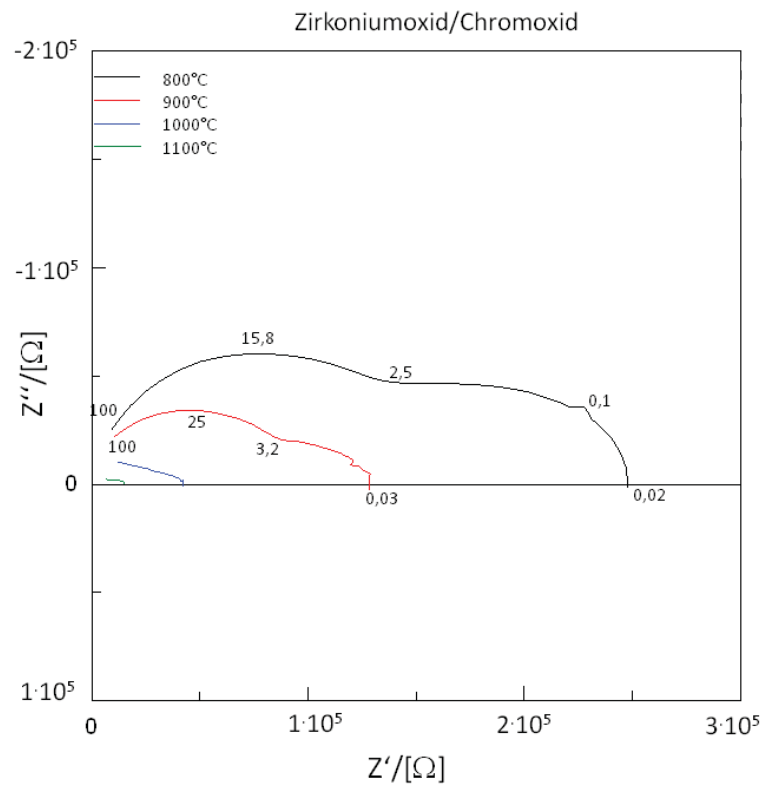
**Abbildung A.10:** Impedanzspektrum von Magnesiumoxid/Zirkoniumoxid, als kapazitätsdominiertes Impedanzspektrum klassifiziert. Die Zahlen an der Kurve bezeichnen die Frequenz in kHz.



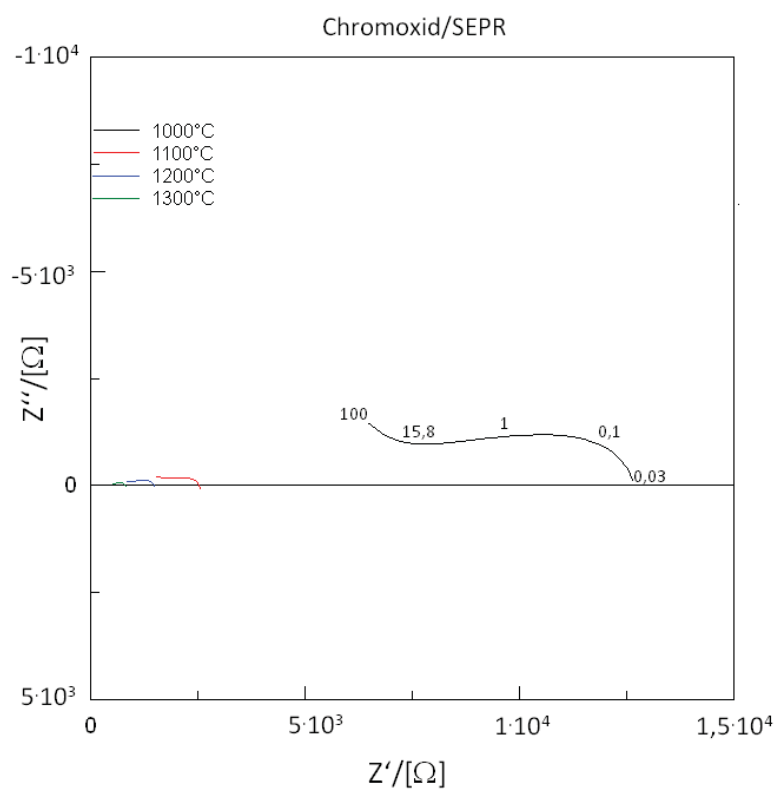
**Abbildung A.11:** Impedanzspektrum von Zirkoniumoxid/Aluminiumoxid, als Elektronenleitung klassifiziert. Die Zahlen an der Kurve bezeichnen die Frequenz in kHz.



**Abbildung A.12:** Impedanzspektrum von Zirkoniumoxid/Ceroxid, als Elektronenleitung klassifiziert. Die Zahlen an der Kurve bezeichnen die Frequenz in kHz.



**Abbildung A.13:** Impedanzspektrum von Zirkoniumoxid/Chromoxid, als Diffusionsleitung klassifiziert. Die Zahlen an der Kurve bezeichnen die Frequenz in kHz.



**Abbildung A.14:** Impedanzspektrum von Chromoxid/SEPR, als Diffusionsleitung klassifiziert. Die Zahlen an der Kurve bezeichnen die Frequenz in kHz.



## Danksagung

Ich bedanke mich bei meinem Doktorvater, Herrn Professor Lorenz Singheiser, für die Möglichkeit, die Arbeit als Mitarbeiter an seinem Institut durchführen zu können.

Weiterhin bedanke ich mich bei meinem Betreuer, Herrn Privatdozenten Michael Müller, für die freundliche Aufnahme in seine Forschungsgruppe und die stets wertvolle Unterstützung.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Professor Uwe Reisgen und Herrn Professor Christoph Broeckmann für ihre Bereitschaft, als Vorsitzender und Beisitzer an meiner Doktorprüfung mitzuwirken.

Ausdrücklich bedanken möchte ich mich bei Herrn Doktor Jörg Meyer, Frau Doktor Kerstin Reuter-Hack und Herrn Matthias Herb vom KIT für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des AiF-Projektes und die Durchführung einiger der Messungen an den ausgelagerten Keramikrohrproben.

Ebenso meinen Dank aussprechen möchte ich Herrn Till van der Zwaag vom IUTA für die gute Zusammenarbeit im Projekt und wertvolle Diskussionen und Anregungen.

Ich danke auch der AiF für die Förderung dieser Forschungen.

Abschließend bedanke ich mich bei allen meinen Kollegen und den Mitarbeitern des Instituts, die mir ohne Ausnahme stets mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben.





Band / Volume 137

**Influence of Material and Testing Parameters on the Lifetime of TBC Systems with MCrAlY and NiPtAl Bondcoats**

P. Song (2012), V, 126 pp.

ISBN: 978-3-89336-783-2

Band / Volume 138

**Strömungsmechanische Modellierung eines Brenngaserzeugungssystems**

F. Scharf (2012), vi, 223 pp.

ISBN: 978-3-89336-784-9

Band / Volume 139

**Clouds and aerosol in infrared radiative transfer calculations for the analysis of satellite observations**

S. Griebach (2012), viii, 169 pp.

ISBN: 978-3-89336-785-6

Band / Volume 140

**Untersuchung zum Thin Film Low Pressure Plasma Spraying (LPPS-TF) Prozess**

A. Hospach (2012), 165 pp.

ISBN: 978-3-89336-787-0

Band / Volume 141

**Development of thermal spray processes with liquid feedstocks**

A. Guignard (2012), 128 pp.

ISBN: 978-3-89336-788-7

Band / Volume 142

**Herstellung uranbasierter Keramiken mittels interner Gelierung zur Konversion trivalenter Actinoiden**

H. Daniels (2012), 154 pp.

ISBN: 978-3-89336-794-8

Band / Volume 143

**Experimental and numerical studies on solute transport in unsaturated heterogeneous porous media under evaporation conditions**

M. Bechtold (2012), xviii, 131 pp.

ISBN: 978-3-89336-795-5

Band / Volume 144

**Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff**

D. Krieg (2012), 228 pp.

ISBN: 978-3-89336-800-6

Band / Volume 145

**Mechanistic studies on the OH-initiated atmospheric oxidation of selected aromatic hydrocarbons**

S. Nehr (2012), viii, 129 pp.

ISBN: 978-3-89336-804-4

Band / Volume 146

**Electron Spin Resonance Investigation of Semiconductor Materials for Application in Thin-Film Silicon Solar Cells**

L. Xiao (2012), VIII, 147 pp.

ISBN: 978-3-89336-805-1

Band / Volume 147

**Untersuchungen zum Sicherheits- und Transmutationsverhalten innovativer Brennstoffe für Leichtwasserreaktoren**

O. Schitthelm (2012), V, 150 pp.

ISBN: 978-3-89336-806-8

Band / Volume 148

**IEK-Report 2011. Klimarelevante Energieforschung**

(2012), ca. 250 pp.

ISBN: 978-3-89336-808-2

Band / Volume 149

**IEK-Report 2011. Climate-Relevant Energy Research**

(2012), ca. 250 pp.

ISBN: 978-3-89336-809-9

Band / Volume 150

**Netzintegration von Fahrzeugen mit elektrifizierten Antriebssystemen in bestehende und zukünftige Energieversorgungsstrukturen (2012)**

ISBN: 978-3-89336-811-2

Band / Volume 151

**Stratospheric ClOOCl chemistry at high solar zenith angles**

O. Suminska-Ebersoldt (2012), VI, 126 pp

ISBN: 978-3-89336-817-4

Band / Volume 152

**Keramiken und Keramikkombinationen zur Feinstpartikelabscheidung mit Hilfe thermisch induzierter Potentialfelder und Elektronenemissionen**

D. Wenzel (2012), XXV, 155 pp

ISBN: 978-3-89336-820-4



